

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
MICHELLE ALVES DE ABREU

APLICAÇÃO DE MULTIPARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA
CARACTERIZAÇÃO DO GRADIENTE DE CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE
ESTUARINO NO ENTORNO DA CIDADE DE PARANAGUÁ, PR.

PONTAL DO PARANÁ

2011

MICHELLE ALVES DE ABREU

APLICAÇÃO DE MULTIPARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA
CARACTERIZAÇÃO DO GRADIENTE DE CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE
ESTUARINO NO ENTORNO DA CIDADE DE PARANAGUÁ, PR.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Área de Concentração em Biogeoquímica e Poluição Marinha, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2011

Abreu, Michelle Alves de

A162a Aplicação de multiparâmetros geoquímicos na caracterização do gradiente de contaminação do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá, PR. / Michelle Alves de Abreu. – Pontal do Paraná, 2011.

123 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Hidrocarbonetos. 2. Esteróis fecais. I. Título. II. César de Castro Martins. III. Universidade Federal do Paraná.

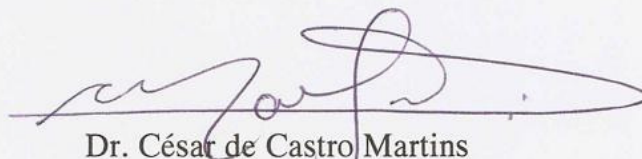
CDD 551.4601

“Aplicacao de multiparametros geoquimicos na caracterizacao do gradiente de contaminacao do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá.”

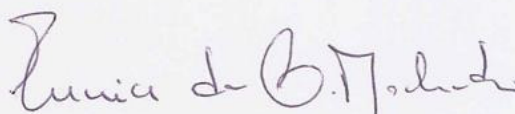
POR

Michelle Alves de Abreu

Dissertação nº 81 aprovada como requisito parcial do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Dr. César de Castro Martins
Orientador e Presidente



Drª. Eunice da Costa Machado
Membro Examinador



Dr. Renato da Silva Capreira
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 25/03/11.



Curso de Pós-Graduação em Sistemas
Costeiros e Oceânicos da UFPR

Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR
Avn. Beira-mar, s/n.º - Baln. Pontal do Sul - Pontal do Paraná - Paraná - Brasil
Tel. (41) 3511 8644 - Fax (41) 3511 8644 - www.cem.ufpr.br/pgsisco - pgsisco@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

Michelle Alves de Abreu

**Aplicacao de multiparametros geoquimicos na caracterizacao do
gradiente de contaminacao do ambiente estuarino no entorno da
cidade de Paranaguá.**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do
Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr. César de Castro Martins
Orientador e Presidente

Drª. Eunice da Costa Machado
Membro Examinador

Dr. Renato da Silva Carreira
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 25/03/11.

AGRADECIMENTOS

Aos maiores responsáveis pelas minhas conquistas, minha família: meus pais e irmãos, que me deram todo o amor, carinho e educação que me permitiram chegar até aqui. E a minha mais nova conquista, meus grandes amores Moises e Cícero, os propulsores dos maiores desafios que eu conquistei nesses dois últimos anos e que pretendo conquistar ao longo da vida, ao lado de vocês.

Aos professores por todas as lições, não só acadêmicas, mas verdadeiras lições de vida. Ao meu orientador Prof. Dr. César de Castro Martins, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelas lições, dicas e até pelas broncas, pois essas também fazem parte do valioso processo de ensino e aprendizagem.

Aos amigos e colegas da turma PGSisCo 2009, em especial Mylene, Augusto e Regiane, por terem compartilhado muitas dúvidas e descobertas nesses dois anos, que foram os mais intensos da minha vida!

Às meninas do LaGPoM, Liziane, Edna, Manuela e Ana pela ajuda nas análises laboratoriais. Aos colegas do laboratório de bentos, Heliatrice e Carlos, por gentilmente cederem seus trabalhos e colaborarem com importantes dados granulométricos e ao Leonardo Sandrini, pela ajuda nas análises estatísticas

A todos os funcionários do CEM, especialmente nosso secretário Cleiton, por ser tão prestativo e facilitar nossas vidas nas pequenas dificuldades do dia-a-dia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado. À fundação Araucária e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro através dos projetos Fundação Araucária Convênio 229/09 – 11043 e CNPq 564316/2008-3.

Aos professores que fizeram parte das bancas avaliadoras, Eunice Machado, Renato Rodrigues Neto, Ana Flávia Godoi e Renato Carreira, por toda atenção e pelas críticas e sugestões que enriqueceram e possibilitaram este trabalho.

Enfim, eu não poderia chegar até aqui sem me lembrar do grande responsável por tudo isso: Deus. Obrigada pelo privilégio de ter acesso à cultura e educação de qualidade, por toda a sabedoria adquirida nesses dois anos e por ter colocado as pessoas citadas acima no meu caminho!

RESUMO

A existência de um possível gradiente de contaminação ambiental, as fontes que contribuem para a composição da matéria orgânica sedimentar e as variações temporais desta foram investigadas ao longo do sub-estuário do Canal da Cotinga, no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR através da análise de multiparâmetros geoquímicos em amostras de sedimentos superficiais coletadas no inverno e no verão. Foram analisados os marcadores orgânicos geoquímicos: esteróides e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos, além da granulometria. Os valores encontrados variaram de 0,284 a 7,332 $\mu\text{g.g}^{-1}$; < LD a 57,2 ng.g^{-1} ; < LD a 1,69 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 2,54 a 51,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para os hidrocarbonetos alifáticos totais (ΣHAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (ΣHPAs), coprostanol e esteróis biogênicos totais (ΣOLs), respectivamente. Os aportes petrogênicos são os principais contribuintes para a composição dos hidrocarbonetos alifáticos, pois a maior parte desses corresponde a Mistura Complexa não Resolvida (MCNR). Os maiores valores médios de concentração desses compostos foram encontrados no inverno, em valores decrescentes ao longo do suposto gradiente de contaminação. Os índices selecionados e valores de concentração de classes de compostos indicaram que as principais fontes naturais correspondem aos aportes terrígenos. As maiores médias de ΣHPAs foram encontradas no verão e no setor mediano do canal. As razões selecionadas indicaram fontes pirolíticas e/ou associadas ao esgoto. As concentrações de coprostanol foram maiores no verão e decrescentes ao longo do suposto gradiente de contaminação. Os parâmetros de avaliação de contaminação por esteróis fecais indicaram ausência de tratamento de esgoto e a presença de níveis baixos de contaminação, decrescente em direção à desembocadura do canal. O setor mediano do canal apresentou as maiores concentrações de esteróis biogênicos totais, sendo que o dinosterol foi o composto predominante. Embora este composto seja um biomarcador de dinoflagelados, não foi possível obter conclusão sobre a sua principal fonte, devido à ausência de informações atuais acerca da composição das comunidades planctônicas na baía de Paranaguá. A ausência de correlação entre os marcadores orgânicos e os parâmetros granulométricos indicou ausência de locais preferenciais de deposição de matéria orgânica sedimentar no canal da Cotinga. A forte correlação positiva entre marcadores orgânicos associados a aportes marinhos e terrígenos (esteróis marinhos e n-alcenos de cadeia longa ímpar) indicou que são múltiplas as contribuições de matéria orgânica sedimentar, no entanto as fontes terrígenas são predominantes.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, esteróis fecais, Baía de Paranaguá

ABSTRACT

The existence of a presumable environmental contamination gradient, the sources that contribute to the composition of sedimentary organic matter and their seasonal variations were investigated along the sub-estuary of the Cotinga channel, in the Estuarine Complex of Paranaguá (ECP), PR through geochemical multiparameter analysis of surface sediments samples collected in winter and summer. The following organic geochemical markers were analysed: steroids and hydrocarbons, aliphatic and aromatic, besides grain size. The values ranged from 0,284 to 7,332 $\mu\text{g.g}^{-1}$, <LOD to 57,2 ng.g^{-1} , <LOD to 1,69 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and 2,54 to 51,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for total aliphatic hydrocarbons (ΣHAs), total polycyclic aromatic hydrocarbons (ΣHPAs), coprostanol and total biogenic sterols, (ΣOLs) respectively. The petrogenic inputs are the main contributors to the composition of aliphatic hydrocarbons, since unresolved complex mixture (UCM) make up to most of these compounds. The highest average concentrations of these compounds were found in winter, decreasing over the supposed pollution gradient. The selected index and the concentration of classes of compounds indicated that the main natural sources correspond to terrigenous inputs. The highest ΣHPAs concentration averages were found in summer in the middle sector of the channel. The selected ratios indicate predominance of pyrolytic and / or sewage related sources. Coprostanol concentrations were highest in summer and decreasing over the supposed pollution gradient. The faecal sterols parameters used to estimate contamination indicated no sewage treatment and the presence of low levels of contamination, decreasing toward the mouth of the channel. The middle sector of the channel had the highest concentrations of total biogenic sterols, and dinosterol was the predominant sterol. Although this compound is a biomarker of dinoflagellates, it was not possible to elucidate its main source, due to lack of current information on the composition of planktonic communities in the Bay of Paranaguá. The absence of correlation between organic markers and granulometric parameters indicated no preferential deposition sites of sedimentary organic matter in the channel of Cotinga. The strong positive correlation between marine and terrigenous organic markers (marine sterols and long odd chain n-alkanes) indicated that there are multiple contributions to sedimentary organic matter, however terrigenous sources are prevalent.

Keywords: hydrocarbons, faecal sterols, Paranaguá bay.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - ESTRUTURA BÁSICA DOS N-ALCANOS	21
FIGURA 02 - ESTRUTURA BÁSICA DOS ALCANOS ISOPRENÓIDES	22
FIGURA 03 - CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS S3L3-VERÃO, SEM A PRESENÇA DE MCNR E S1L3-INVERNO, COM A PRESENÇA DE MCNR	23
FIGURA 04 - ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS DOS HPAS ANALISADOS NESTE TRABALHO	25
FIGURA 05 - ESTRUTURA ESTEROIDAL	26
FIGURA 06 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO COM OS 9 PONTOS DE COLETA AMOSTRADOS EM DUAS CAMPANHAS REALIZADAS EM AGOSTO DE 2008 E MARÇO DE 2009	35
FIGURA 07 - RAMPA DE AQUECIMENTO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE AS DETERMINAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS NO GC-FID E GC-MS, RESPECTIVAMENTE	39
FIGURA 08 - REAÇÃO DE DERIVAÇÃO DOS ESTERÓIS	40
FIGURA 09 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIS NO CG- FID	41
FIGURA 10 - VALORES DE SALINIDADE AO LONGO DO CANAL DA COTINGA NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS	49
FIGURA 11 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE PORCENTAGEM DE CARBONATOS E FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS NOS SEDIMENTOS DO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	50
FIGURA 12 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS TEORES DE CLOROFILA E FEOFITINA NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	51

FIGURA 13 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO.) DOS VALORES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS RESOLVIDOS, MCNR, N-ALCANOS TOTAIS E HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS TOTAIS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	57
FIGURA 14 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DO VALOR DE IPC, PRISTANO/FITANO, PRISTANO/N-C17, FITANO/N-C18 E MCNR/R NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO.....	62
FIGURA 15 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE Σ CADEIA LONGA, Σ CADEIA CURTA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) E TAR NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	64
FIGURA 16 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE Σ HPAS (EM ng.g^{-1}) NOS SEDIMENTOS DO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	71
FIGURA 17 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DAS CLASSES DE HPAS ANALISADAS NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	77
FIGURA 18 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DE PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO HPAS NÃO SUBSTITUÍDOS E DE CONCENTRAÇÃO DE PERILENO (EM ng.g^{-1}) NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS	78
FIGURA 19 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE FLUORANTENO E A SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 202 (OU SEJA, FLUORANTENO E PIRENO); BENZO(A)ANTRACENO E A SOMA DAS CONCENTRAÇÕES DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 228 (OU SEJA, BENZO(A)ANTRACENO E CRISENO) E INDENO[1,2,3-C,D]PIRENO E A SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 276 (OU SEJA, INDENO[1,2,3-C,D]PIRENO E BENZO(G,H,I)PERILENO)	79

FIGURA 20 - MÉDIAS SETORIAS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DO ESTEROL FECAL COPROSTANOL E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO.....	81
FIGURA 21 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO FECAL CALCULADOS NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	86
FIGURA 22 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIDES BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO.....	89
FIGURA 23 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE ESTERÓIDES BIOGÊNICOS TOTAIS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	91
FIGURA 24 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DAS RAZÕES COLESTANOL/COLESTEROL E SITOSTANOL/SITOSTEROL NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	94
FIGURA 25 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A COLETA DE INVERNO	100
FIGURA 26 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA A COLETA DE VERÃO	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - NOMES SISTEMÁTICOS (IUPAC), ABREVIACÕES PARA ESTERÓIS, NOMES USUAIS E A DESCRIÇÃO PARA IDENTIFICAÇÃO DA FONTE DOS ESTERÓIS E ESTANONAS PARENTAIS ANALISADOS	28
TABELA 02 - AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ESTERÓIS, HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E HPAs ATRAVÉS DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES SUB-ROGADOS NAS AMOSTRAS ANALISADAS	44
TABELA 03 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ($\mu\text{g.g}^{-1}$) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS	46
TABELA 04 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HPAS (EM ng.g^{-1}) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS	47
TABELA 05 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, Σ HAS RESOLVIDOS E Σ HAS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) CALCULADOS PARA A AMOSTRAGEM DE INVERNO	53
TABELA 06 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, Σ HAS RESOLVIDOS E Σ HAS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) CALCULADOS PARA A AMOSTRAGEM DE VERÃO	55

TABELA 07 - VALORES DOS PARÂMETROS INDICADORES DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA E DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO	61
TABELA 08 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS HPAS (EM ng.g^{-1}) ANALISADOS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM OS VALORES ORIENTADORES BASEADOS NO TEL E PEL NAS AMOSTRAS DE INVERNO	67
TABELA 09 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS HPAs (EM ng.g^{-1}) ANALISADOS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM OS VALORES ORIENTADORES BASEADOS NO TEL E PEL NAS AMOSTRAS DE VERÃO	69
TABELA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE Σ HPAs (EM ng.g^{-1}) OBTIDA NO PRESENTE ESTUDO E EM DEMAIS REGIÕES COSTEIRAS DO BRASIL	71
TABELA 11 - VALORES DOS PARÂMETROS INDICADORES DAS FONTES PREDOMINANTES DE HPAs NOS 3 SETORES ESTUDADOS NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS.....	76
TABELA 12 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS COPROSTANOL E, EPICOPROSTANOL, E CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NAS AMOSTRAS ANALISADAS NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS.....	81
TABELA 13 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE ESTERÓIS INDICATIVOS DE SEDIMENTOS COM APORTE DE ESGOTOS COM TRATAMENTO (EPICOPROSTANOL/COPROSTANOL) OU CONTAMINADOS POR ESGOTOS (DEMAIS RAZÕES) NAS AMOSTRAS ANALISADAS NO PRESENTE ESTUDO NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS.....	85
TABELA 14 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS ANALISADOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NAS	

AMOSTRAS DO CANAL DA COTINGA NOS DOIS PERÍODOS AMOSTRAIS	86
TABELA 15 - VALORES DAS RAZÕES INDICATIVAS DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA RAZÃO INDICATIVA DAS FONTES PREDOMINANTES DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS EM TODAS AS AMOSTRAS DAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS	94
TABELA 16 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE TODOS OS PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE INVERNO	96
TABELA 17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE TODOS OS PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE VERÃO	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	18
1.1. OCUPAÇÃO HUMANA NAS ZONAS COSTEIRAS.....	18
1.2. MULTIPARÂMETROS GEOQUÍMICOS	18
1.2.1. Hidrocarbonetos	20
1.2.1.1. Hidrocarbonetos alifáticos	21
1.2.1.2. Mistura complexa não resolvida (MCNR)	22
1.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	23
1.2.3. Esteróis	26
1.2.4. Outros parâmetros geoquímicos	29
1.3. CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DO SUB-ESTUÁRIO DO CANAL DA COTINGA.....	29
2. OBJETIVOS.....	32
3. ÁREA DE ESTUDO	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1. AMOSTRAGEM.....	36
4.2.1. CUIDADOS LABORATORIAIS	36
4.2.2. Processamento das amostras	37
4.2.2.1. Determinação dos hidrocarbonetos.....	37
4.2.2.2. Determinação dos esteróis	39
4.2.2.3. Avaliação do método analítico	42
4.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS	48
4.4. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E SEDIMENTOLÓGICOS.....	49
5.2. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	51
5.2.1. Avaliação do grau de contaminação através dos hidrocarbonetos alifáticos	59
5.2.2. Investigação da origem da matéria orgânica através dos hidrocarbonetos alifáticos	63
5.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	65
5.3.1. Avaliação da qualidade sedimentar através de HPAs	65

5.3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos: investigação das fontes.....	72
5.4. ESTERÓIS	81
5.4.1. Esteróis fecais	81
5.4.2. Avaliação de fontes de matéria orgânica biogênica e seu grau de preservação utilizando esteróis	87
5.6. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON	95
5.7. CORRELAÇÃO ENTRE MULTIPARÂMETROS	99
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1. OCUPAÇÃO HUMANA NAS ZONAS COSTEIRAS

O crescente desenvolvimento urbano sobre os ambientes costeiros e estuarinos do Brasil tem gerado uma forte pressão sobre o equilíbrio natural desses sistemas. A ocupação humana ao redor dos estuários foi impulsionada pelo crescimento econômico verificado no país a partir da década de 50, sendo favorecida nesses locais por serem adequados à instalação de portos, pela riqueza de recursos pesqueiros, pela facilidade de acesso ao continente, pelo potencial turístico, entre outros fatores.

O aporte natural de matéria orgânica para os ambientes estuarinos e costeiros é intenso devido ao aprisionamento de nutrientes, favorecido pela hidrodinâmica, gerando uma alta taxa de produtividade nesses ambientes, que possuem importante papel como berçário de diversas espécies marinhas. No entanto, a intensificação da ocupação antrópica causa aumento do aporte de substâncias e energia originadas pelas atividades humanas, que induz a mudanças no balanço natural entre a matéria orgânica marinha e terrestre e, conseqüentemente, no metabolismo desses ambientes (VER *et al.*, 1999). A interação entre os diversos tipos de contaminação a que esses ambientes estão sujeitos pode causar impactos na biodiversidade e funcionamento dos ecossistemas, com implicações profundas para a saúde do ecossistema marinho e para os sistemas econômicos e sociais que deles dependem.

Os principais tipos de contaminação que afetam os ambientes aquáticos são aqueles causados por elementos metálicos, compostos organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cujo aporte para o ambiente marinho ocorre em função de diversas atividades antrópicas como atividades portuárias, tráfego de embarcações, e, principalmente, via esgotos industriais e urbanos de modo crônico (BAIRD, 2002). Em escala global, os esgotos representam a maior fonte de poluentes (WALKER *et al.*, 1996) em função da sua carga orgânica e de nutrientes ou contaminantes específicos associados a essa descarga (MUDGE & DUCE, 2005).

Além dos compostos citados anteriormente, existem aqueles que não são contaminantes propriamente ditos, mas podem ser associados à presença humana como os esteróis fecais e os hidrocarbonetos alifáticos. O estudo da distribuição e concentração dessas substâncias no ambiente marinho pode fornecer um diagnóstico dos impactos humanos.

A falta de manejo adequado das diferentes formas de ocupação e uso dos recursos marinhos e costeiros tem gerado diversos conflitos entre seus usuários, por exemplo, entre empreendedores de atividades portuárias e turísticas. Desse modo, o estudo do grau de impacto que essas atividades geram ao ambiente é fundamental

para a eficiência de sua gestão e, conseqüentemente, para a melhora da qualidade ambiental desses locais.

1.2. MULTIPARÂMETROS GEOQUÍMICOS

Em estudos ambientais, a contaminação orgânica pode ser avaliada em diferentes compartimentos, como o ar, a água, tecidos orgânicos e solo ou sedimentos. A avaliação do compartimento sedimentar é essencial para a estimativa da saúde do ambiente, pois os sedimentos funcionam como depósito final do material particulado da coluna d'água e disponibilizam nutrientes e contaminantes agregados com capacidade de bioacumular a diversos organismos bentônicos e, conseqüentemente, aos organismos dos níveis tróficos superiores.

A matéria orgânica sedimentar fornece uma variedade de indicadores químicos que são utilizados na identificação de sua composição e origem. Em estudos ambientais e ecológicos, os indicadores químicos mais utilizados são compostos orgânicos com alta especificidade taxonômica e potencial para preservação, ou seja, possuem um limitado e bem definido número de fontes e são resistentes à degradação. Esses indicadores são denominados biomarcadores geoquímicos (SCHLESINGER, 2003).

A composição química da matéria orgânica biogênica dos sedimentos marinhos tem sua origem basicamente nas seguintes fontes: fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos e plantas superiores, além de uma pequena contribuição animal e aportes antrópicos, principalmente via esgotos. O estudo de compostos como os hidrocarbonetos, os compostos organoclorados e indicadores de esgoto como os esteróis fecais permite identificar o grau de contaminação antrópica a que determinado ambiente está sujeito.

A investigação simultânea dos diferentes compostos orgânicos e parâmetros como constituintes da matéria orgânica (C, N, P), granulometria, susceptibilidade magnética entre outros, facilita o entendimento e a interpretação de padrões resultantes da interação de processos naturais e antrópicos (COLOMBO *et al.*, 1989). Esse tipo de avaliação fornece um diagnóstico mais preciso das condições ambientais atuais no entorno da área de estudo, auxiliando na gestão desses ambientes e na identificação das fontes de poluição que podem estar impactando o ecossistema e as comunidades que dele necessitam para a sobrevivência. A seguir, será feita uma descrição geral dos parâmetros geoquímicos que foram estudados neste trabalho a fim de caracterizar a origem da matéria orgânica sedimentar na área de estudo bem como um possível gradiente de contaminação orgânica existente.

1.2.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos estão amplamente espalhados pelo ambiente marinho. Esses compostos são componentes da matéria orgânica derivada tanto de fontes naturais quanto do petróleo e seus derivados (FIGUEIREDO *et al.*, 2008). Como resultado da variedade de fontes, os hidrocarbonetos ocorrem como uma mistura complexa nas amostras ambientais. As diversas classes de hidrocarbonetos apresentam diferentes tempos de residência, estabilidade, mecanismos de transporte e destino, dependendo das suas fontes e propriedades físico-químicas. Deste modo, a discriminação entre as fontes antropogênicas e biogênicas requer o uso de vários marcadores geoquímicos (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004).

Os hidrocarbonetos de origem antrópica podem chegar ao ambiente marinho através da deposição atmosférica do material particulado a partir da queima de combustíveis fósseis, lixiviação de asfaltos, aportes de esgoto e por introdução direta de petróleo durante o transporte, extração em plataformas de prospecção e derrames acidentais (MEDEIROS *et al.*, 2005).

As fontes naturais incluem combustão espontânea de biomassa vegetal, emissões naturais a partir de fendas do fundo oceânico, diagênese recente de precursores biogênicos, erosão de sedimentos terrestres e/ou biossíntese (FIGUEIREDO *et al.*, 2008). No entanto, essas fontes não ocorrem significativamente na região do Canal da Cotinga.

Nas proximidades do Canal da Cotinga, área de estudo deste trabalho, as fontes mais significativas são aquelas associadas às atividades antrópicas, como derrames acidentais de derivados do petróleo, em função do intenso tráfego de pequenas embarcações de pesca e lazer e da influência das atividades portuárias, aporte de esgoto doméstico e industrial que contém resíduos sólidos característicos de processos de queima de matéria orgânica, dejetos alimentares, óleos e graxas que são descartados junto com o material fecal.

A determinação dos níveis e origens dos hidrocarbonetos é fundamental em estudos de qualidade ambiental, uma vez que alguns desses compostos, por exemplo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, são carcinogênicos ou mutagênicos, podendo causar graves impactos à vida marinha (ASIA *et al.*, 2009).

Os hidrocarbonetos de origem antrópica apresentam-se distribuídos uniformemente e em baixas concentrações em sedimentos de áreas remotas. No entanto, nas proximidades de áreas urbanas e industrializadas, esses compostos apresentam concentrações mais elevadas em função de aportes antropogênicos específicos. As áreas estuarinas e costeiras, portanto, estão sujeitas a aportes tanto naturais quanto antrópicos, incluindo todas as fontes citadas acima.

As diferentes classes de hidrocarbonetos fornecem informações que ajudam a elucidar a origem da matéria orgânica, o nível e fontes de contaminação a partir da distribuição de compostos individuais e por um conjunto de parâmetros e razões. Neste sentido, no presente estudo foram determinados os hidrocarbonetos alifáticos, onde se incluem n-alcanos e alcanos isoprenóides, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

1.2.1.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos apresentam átomos de carbono estruturais em cadeias abertas ou fechadas não aromáticas. Neste grupo estão incluídos os n-alcanos e os alcanos isoprenóides.

A fração alifática pode possuir fontes naturais como processos de fotossíntese pela biota marinha que habita as águas superficiais, vegetais superiores, emanções naturais de petróleo a partir de fendas submarinas, erosão de rochas antigas, ou atividades humanas incluindo atividades industriais, derrames de petróleo e derivados e aporte de esgoto (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996)

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeia aberta não ramificada, que podem ser sintetizados por organismos terrestres, como plantas superiores e bactérias, ou por seres marinhos como fitoplâncton e zooplâncton.

A figura 01 mostra a estrutura básica desses compostos. Tanto nos organismos terrestres como nos marinhos, predomina a síntese de n-alcanos com número ímpar de carbono (VOLKMAN *et al.*, 1980). Os n-alcanos provenientes de organismos marinhos apresentam cadeias ímpares curtas, como n-C₁₅ a n-C₂₁, enquanto os n-alcanos de ceras de plantas vasculares apresentam cadeias ímpares mais longas, como n-C₂₃ a n-C₃₃ (ZANARDI *et al.*, 1999).

Os n-alcanos proveniente do petróleo não apresentam predominância de cadeia ímpar ou par, podendo conter quantidades de carbono que variam de 1 a 78 átomos (ZANARDI *et al.*, 1999; BÍCEGO *et al.*, 2008). Apresentam as mais variadas distribuições, dependendo das fontes específicas, sejam elas, o petróleo bruto ou os produtos derivados (combustíveis, óleos lubrificantes, parafinas, entre outros) (UNEP, 1991).

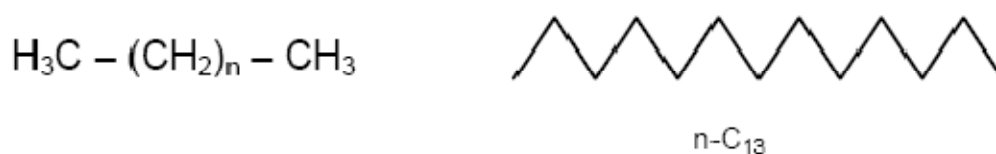


FIGURA 01 - ESTRUTURA BÁSICA DOS N-ALCANOS

FONTE: MARTINS (2005)

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono, que constitui um dos blocos principais de construção de cadeias carbônicas da natureza (MORRISON & BOYD, 2001).

Os hidrocarbonetos isoprenóides pristano (2, 6, 10,14- tetrametilpentadecano) e fitano (2, 6, 10,14- tetrametilhexadecano) são produzidos, principalmente, a partir da degradação do fitol, que é um álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila-*a*. A formação de um ou outro isoprenóide está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo o pristano, encontrado em concentrações superiores ao fitano no meio marinho (CRIPPS, 1989), pois organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias privilegiam a formação do pristano (VOLKMAN *et al.*, 1992). O fitano é praticamente ausente em sedimentos recentes não contaminados (GAO *et al.*, 2007). A figura 02 ilustra a estrutura química desses compostos.

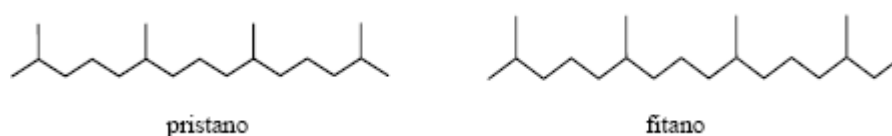


FIGURA 02 - ESTRUTURA BÁSICA DOS ALCANOS ISOPRENÓIDES

FONTE: MARTINS (2005)

1.2.1.2. Mistura Complexa não Resolvida (MCNR)

Embora muitos dos hidrocarbonetos possam ser voláteis o suficiente para a análise por cromatografia gasosa, relativamente poucos são separáveis em compostos individuais identificáveis (SUTTON *et al.*, 2005). O grupo de compostos que não pode ser resolvido por cromatografia convencional é denominado Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR). A presença de MCNR pode ser reconhecida pela elevação na linha de base dos registros cromatográficos (figura 03). Nessa mistura, incluem-se os alcanos cíclicos e ramificados, sendo considerada uma evidência para a contaminação por petróleo, pois esses hidrocarbonetos representam a maioria dos hidrocarbonetos presentes no petróleo (SCARLETT *et al.*, 2007).

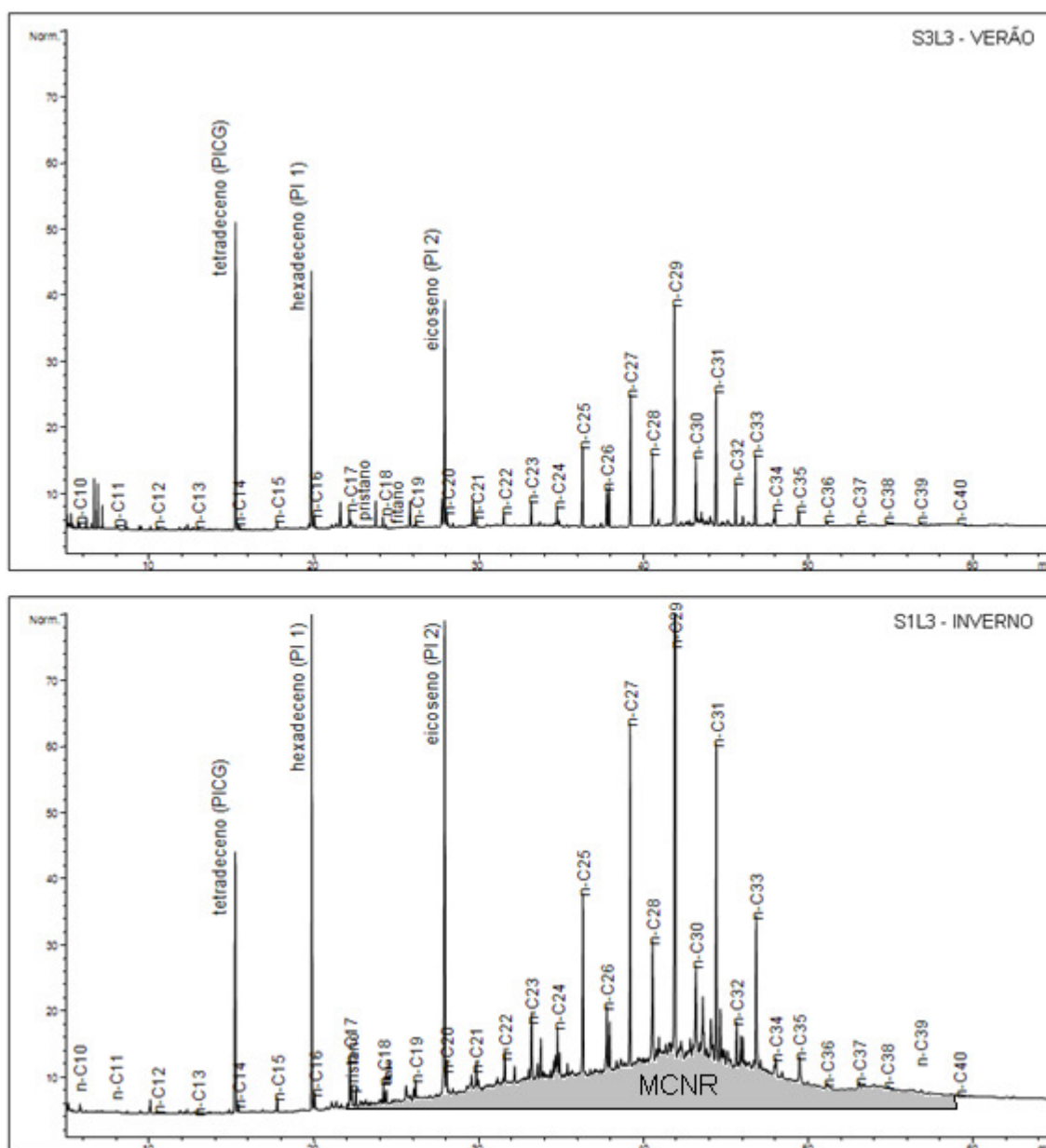


FIGURA 03 - CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS S3L3-VERÃO, SEM A PRESENÇA DE MCNR E S1L3-INVERNO, COM A PRESENÇA DE MCNR

1.2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são compostos químicos que apresentam em sua estrutura química pelo menos dois anéis benzênicos, representando em média 7% da composição de um óleo cru. Deste grupo, o naftaleno é o composto mais simples. Os anéis aromáticos podem estar ou não substituídos por cadeias alifáticas, como por exemplo, os derivados metílicos do naftaleno e fenantreno, ou ainda, conter heteroátomos como enxofre e oxigênio, nesse caso não são considerados hidrocarbonetos, mas podem ser discutidos em conjunto por serem detectados pelas mesmas técnicas analíticas (BÍCEGO *et al.*, 2008).

Os HPAs podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos. O

perileno, por exemplo, tem sua provável origem associada à conversão *in situ* do pigmento perilenoquinona por fungos (JIANG *et al.*, 2000). No entanto, há controvérsias em relação à principal fonte desse composto. Uma variedade de precursores foi sugerida, mas nenhum foi confirmado. Segundo SILLIMAN *et al.* (2001) a formação de perileno é controlada pela atividade microbiana (*in situ*), sendo que a fonte de carbono orgânico é indefinida. Sedimentos anóxicos constituem o principal pré-requisito para a formação de perileno (SILLIMAN *et al.*, 2001). O reteno tem sido proposto como marcador molecular de queima de biomassa vegetal, além disso, também pode ser formado por processos de diagênese de precursores naturais (LIU *et al.*, 2008). Entretanto a origem dos HPAs é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente de combustíveis fósseis e seus derivados. Os processos de combustão parcial e pirólise (contribuições pirolíticas), derrames acidentais de petróleo (contribuições petrogênicas) e o descarte de efluentes domésticos e industriais correspondem às principais fontes desses compostos (COLOMBO *et al.*, 1989; LAW & BISCAYA, 1994).

Os HPAs podem ser divididos em dois grupos com base na massa molecular: de baixa massa molecular (2 e 3 anéis aromáticos), geralmente associados a fontes petrogênicas, e alta massa molecular (4 a 6 anéis aromáticos), associados a fontes pirolíticas. Dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os HPAs são os compostos que apresentam maior toxicidade ao meio ambiente. No entanto, os HPAs petrogênicos apresentam menor toxicidade em relação àqueles originados por processos de combustão (BÍCEGO *et al.*, 2008). Os HPAs originados por processos pirolíticos são mais fortemente associados aos sedimentos e muito mais resistentes à degradação bacteriana em comparação aos HPAs de origem petrogênica (GUSTAFSSON *et al.*, 1997).

Os HPAs de baixa massa molecular (LMW - *Low Molecular Weight*) apresentam toxicidade aguda relacionada aos derrames de petróleo e seus derivados no ambiente (CELINO & QUEIROZ, 2006). É comum a presença de homólogos alquilados (alquil HPAs) e heteroátomos. Alguns desses HPAs de baixa massa molecular não substituídos, como naftaleno, fenantreno, acenafeno e antraceno podem ser originados por processos de queima de combustíveis fósseis (YUNKER & MACDONALD, 2003). No entanto, a queima de carvão e biomassa também pode originar alquil-HPAs (YUNKER & MACDONALD, 2003). Embora possam ser originados por fontes petrogênicas ou pirolíticas, esses compostos predominam na composição do petróleo e derivados (WANG *et al.*, 1999). Os alquil-HPAs são associados à contaminação recente, pois são degradados prioritariamente, gerando os precursores não substituídos (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Os HPAs de maior massa molecular (HMW - *High Molecular Weight*) são

associados a processos de combustão/pirólise de combustíveis fósseis e biomassa vegetal e carvão (YUNKER *et al.*, 2002). Apresentam menor grau de alquilação em relação aos HPAs de menor massa molecular e menor toxicidade aguda, no entanto muitos desses compostos são carcinogênicos, representando sérios riscos ao ambiente, principalmente através dos aportes de esgotos (NRC, 2003), caracterizando sua toxicidade crônica.

A figura 04 apresenta a estrutura de alguns dos HPAs analisados nesse trabalho.


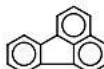



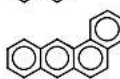

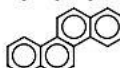

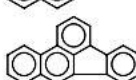

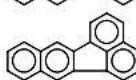


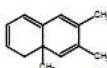

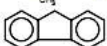


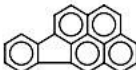
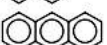
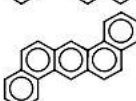


Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura
Naftaleno		Fluoranteno	
1-metilnaftaleno		Pireno	
2-metilnaftaleno		Benzo(a)antraceno	
Bifenil		Criseno	
2,6-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	
Acenaftileno		Benzo(k)fluoranteno	
Acenafteno		Benzo(e)pireno	
2,3,5-trimetilnaftaleno		Benzo(a)pireno	
Fluoreno		Perileno	
Fenantreno		Indeno[1,2,3-cd]pireno	
Antraceno		Dibenzo(ah)antraceno	
1-metil-fenantreno		Benzo(ghi)perileno	

FIGURA 04 - ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS DOS HPAs ANALISADOS NESSE TRABALHO

FONTE: MARTINS (2001)

1.2.3. Esteróides

Os esteróides são biomarcadores comumente utilizados na investigação das fontes de carbono orgânico dos ambientes aquáticos (VOLKMAN, 1986). Correspondem a uma classe de lipídeos que, juntamente com os hidrocarbonetos, estão amplamente distribuídos no ambiente marinho como resultado de diversas sínteses biológicas, transformações diagenéticas e entradas antropogênicas de matéria orgânica. Desse modo, têm sido amplamente utilizados em estudos ecológicos marinhos para descrever ciclos sazonais na qualidade e degradação da matéria orgânica sedimentar (GRIMALT *et al.*, 1990).

Esses compostos possuem um esqueleto carbônico básico constituído de 17 a 30 átomos de carbono, podendo apresentar grupos metílicos nas posições 10 e 13 (figura 05). Esses compostos são classificados, mediante o grupo funcional presente em sua estrutura, podendo ser classificados em esteróis (grupo hidroxila) ou estanonas (grupo carbonila),

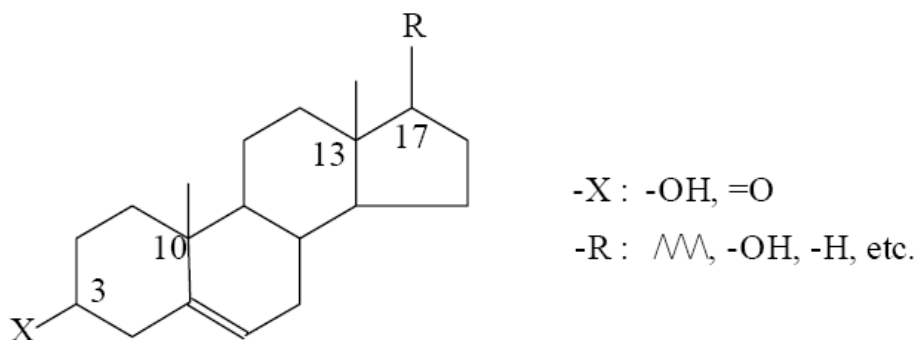


FIGURA 05 - ESTRUTURA ESTEROIDAL
FONTE: MONTONE & BÍCEGO (2008)

Ainda, esses compostos são diferenciados em função da presença de insaturação na cadeia, de modo que nos sedimentos marinhos são comumente encontrados em pares: o esteróide insaturado denominado “parental” (estenóis e estenonas) e seu isômero não insaturado (estanóis e estanonas) (MONTONE & BÍCEGO, 2008). A conversão do isômero insaturado para o não insaturado por bactérias é lenta em superfícies bem oxigenadas, de modo que a proporção entre o composto parental e o não insaturado pode indicar o nível de preservação da matéria orgânica (JENG & HUH, 2004). Em estudos de estimativas quantitativas de contaminação por esgotos, é importante levar em consideração as alterações microbianas dos esteróides.

No presente estudo foram determinadas as concentrações dos esteróis fecais

coprostanol, epicoprostanol e coprostanona; além da colestanona, colesterol, colestanol, dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, brassicasterol, brassicastanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol. A tabela 01 resume as principais fontes associadas aos esteróis presentes em sedimentos marinhos e fornece os nomes sistemáticos definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC); a abreviação $\Delta b,c$ para esteróis, onde a é o número de carbono e b,c a (as) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(as); e os nomes usuais dos isômeros parentais dos esteróis e estanonas estudados.

TABELA 01 - NOMES SISTEMÁTICOS (IUPAC), ABREVIÇÕES PARA ESTERÓIS, NOMES USUAIS E A DESCRIÇÃO PARA IDENTIFICAÇÃO DA FONTE DOS ESTERÓIS E ESTANONAS PARENTAIS ANALISADOS

Nome sistemático e abreviações	Nome usual	Descrição
5 β -colest-3 β -ol (27 Δ^0)	Coprostanol	Biomarcador fecal humano, concentrações relativamente altas indicam contaminação recente por fezes humanas (CARREIRA <i>et al.</i> , 2004)
5 β -colest-3 β -ona (27 Δ^0)	Coprostanona	Biomarcador fecal humano. Também pode ser produzido <i>in situ</i> por reações bacterianas (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008)
5 β -colest-3 α -ol (27 Δ^0)	Epicoprostanol	Presente nas fezes de mamíferos superiores. Indicador de esgoto com tratamento (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; MUDGE & DUCE, 2005).
colest-5,22-E-dien-3 β -ol (27 Δ^5 ,22E)	Dehidrocolesterol	Biomarcador de produtividade Primária (VOLKMAN, 1986)
colest-5-en-3 β -ol (27 Δ^5)	Colesterol	Esterol ubíquo; geralmente associado a M.O. de origem marinha. (VILLINSKI <i>et al.</i> , 2008)
5 α -colest-3-ona (27 Δ^5)	Colestanona	Produzido <i>in situ</i> por reações bacterianas. (GRIMALT <i>et al.</i> , 1990)
24-metil-colest-5-en-3 β -ol (28 Δ^5)	Campesterol	Comum em algas verdes, porém pode ser associado a M.O. de origem terrestre (VOLKMAN, 1986)
24-etil-colest-5-en-3 β -ol (29 Δ^5)	Sitosterol	Esterol biomarcador de M.O. terrestre (PRATT <i>et al.</i> , 2007)
24-metil-colest-5,22E-dien-3 β -ol (28 Δ^5 ,22E)	Brassicasterol	Associado a <i>blooms</i> de diatomáceas (MUDGE & SEQUEL, 1999)
24-etil-colest-5,22(E)-dien-3 β -ol (29 Δ^5 ,22E)	Stigmasterol	Encontrado em plantas superiores e no fitoplâncton marinho (MOREAU <i>et al.</i> , 2002; LAUREILLARD & SALIOT, 1993)
4,23,24-trimetil-colest-22E-en-3 β -ol (30 Δ^{22} E)	Dinosterol	Esterol biomarcador de dinoflagelados (VOLKMAN <i>et al.</i> , 1998)

FONTE: O autor (2010), adaptado de PRATT *et al.* (2007)

Os esteróides apresentam ampla distribuição nos sistemas biológicos, de modo que a informação do nível de cada composto como marcador independente pode ter limitada utilidade na investigação das fontes de matéria orgânica para os sedimentos. Ainda assim, é possível elucidar a origem terrestre ou marinha tendo conhecimento da hidrodinâmica local e das principais fontes nas proximidades dos pontos estudados. Além disso, muitos autores sugerem o emprego de razões para fazer inferências sobre os processos que interferem na concentração desses compostos e normalizar o efeito da área superficial do grão (MUDGE & DUCE, 2005).

1.2.4. Outros parâmetros geoquímicos

Os dados de granulometria e de fitopigmentos (clorofila *a* e feofitina) serão utilizados como suporte para as discussões dos dados obtidos nesse trabalho.

Fitopigmentos sedimentares têm sido extensivamente utilizados como traçadores do aporte de matéria orgânica primária oriunda da zona eufótica (BOON *et al.*, 1998). Clorofila *a* é utilizada para estimativas de biomassa planctônica, uma vez que esse é o pigmento mais abundante em quase todas as espécies de fitoplâncton (SUN *et al.*, 1994). A feofitina é um dos produtos da degradação da clorofila *a*, podendo ser utilizado como indicativo de processos de sedimentação de partículas orgânicas (DELL'ANO *et al.*, 2002). Desse modo, a análise dessas informações é essencial para o entendimento dos processos que causam variações nas concentrações dos marcadores orgânicos analisados.

A análise granulométrica fornece informações sobre as fontes e a dispersão dos sedimentos. Esse tipo de análise possibilita identificar a existência de prováveis relações entre a distribuição de compostos orgânicos e elementos metálicos e as condições oceanográficas existentes na área, como o regime de maré, processos fluviais ou ainda, as atividades humanas como a dragagem de canais e a ocupação das margens de estuários (MARTINS, 2005).

1.3. Caracterização ambiental do sub-estuário do canal da Cotinga

O litoral paranaense faz parte do cenário nacional de ocupação intensiva e não planejada das zonas costeiras e estuarinas. Embora não apresente ocupação urbana em sua extensão, o sistema do sub-estuário do canal da Cotinga localiza-se próximo a cidade de Paranaguá, o principal centro urbano do litoral do Paraná, sofrendo influências das atividades antrópicas realizadas nessa cidade. Atualmente o crescimento urbano e o desenvolvimento econômico da cidade e do Porto de Paranaguá têm contribuído para o aumento progressivo no despejo de efluentes

domésticos além de efluentes provenientes de 14 indústrias extrativistas e 109 indústrias de transformação (IBGE, 2009). No entanto, ainda assim, o Complexo Estuarino de Paranaguá é um dos sistemas costeiros menos impactados do sudeste do Brasil. A indústria e a agricultura dessa região não são bem desenvolvidas (LANA *et al.*, 2001).

O maior porto de exportação de grãos da América do Sul, o porto de Paranaguá, localiza-se a noroeste da área de estudo. As atividades portuárias com intenso movimento de navios ao longo do ano, dragagens (para manutenção do canal que dá acesso a estes portos), atividades industriais, principalmente das indústrias de fertilizantes que liberam produtos fosfatados, têm contribuído para um progressivo aumento no despejo de efluentes industriais nas proximidades da área de estudo, elevando os níveis de matéria orgânica e contaminantes como metais pesados nos sedimentos e na água (SÁ, 2003). Além disso, os acidentes com vazamento de óleo, operações negligentes durante o carregamento e descarga de petróleo (destaca-se a existência de um terminal da Petróleo Brasileiro S. A. (PETROBRAS) no Porto de Paranaguá), colisões e naufrágios resultando na perda de carga, lavagem dos tanques de petróleo com água do mar ou tanques com vazamentos contribuem de modo crônico para aumentar os níveis de contaminantes oriundos de derivados do petróleo.

Além das atividades portuárias, a pesca artesanal forma a base da economia da população local. Ao redor da baía de Paranaguá existem mais de 50 comunidades pesqueiras (ANDRIGUETTO-FILHO, 1998). A região também desenvolve uma intensiva atividade turística devido às abundantes atrações naturais e áreas de conservação na área. Diversas marinas localizam-se no estuário, que é muito freqüentado por barcos de lazer. Essas atividades ocasionam um intenso tráfego de embarcações que também contribuem para o aumento da ocorrência de pequenos derrames acidentais de óleo.

O rio Itiberê pode ser considerado uma das principais fontes pontuais de contaminação no canal da Cotinga. Esse rio recebe grande parte dos esgotos domésticos de Paranaguá. A falta de captação e tratamento adequados do esgoto é agravada devido a essa cidade possuir o maior índice demográfico (136911 habitantes permanentes – IBGE censo 2010) registrado para todo o litoral do estado. Atualmente, segundo dados da Companhia de Abastecimento (CAB) Águas de Paranaguá, 54% dos esgotos domésticos são tratados antes de serem lançados no ambiente (MÜLLER, 2010). No entanto, na época em que as amostras foram coletadas para o desenvolvimento deste trabalho, mais de dois terços dos domicílios ainda não estavam ligados à rede de tratamento de esgoto, liberando os efluentes domésticos *in natura* no rio Itiberê (CAB Águas de Paranaguá, 2009).

É importante ressaltar que o aporte das substâncias relacionadas às atividades antrópicas nessa região pode sofrer uma sazonalidade em função da temporada de verão, entre os meses de dezembro e março. Nesse período, o fluxo de embarcações de turismo e o aporte de esgoto doméstico aumentam consideravelmente na região. O aporte de nutrientes inorgânicos também aumenta nesta estação (KNOPPERS *et al.*, 1987), seguindo um aumento no aporte de água doce e processos regenerativos biologicamente induzidos (LANA *et al.*, 2001).

Os estudos da distribuição dos contaminantes e composição da matéria orgânica nos sedimentos do complexo estuarino de Paranaguá ainda são escassos. MARTINS *et al.* (2010) publicaram um estudo abrangendo o aporte de matéria orgânica antropogênica utilizando esteróis fecais como marcadores em diversos pontos do Complexo Estuarino de Paranaguá. Neste estudo concluíram que os níveis de coprostanol foram relativamente baixos, com exceção dos pontos localizados próximos à cidade de Paranaguá.

A distribuição de HPAs e seus potenciais efeitos tóxicos foram avaliados em amostras de sedimentos superficiais coletadas na Baía de Paranaguá durante duas campanhas amostrais distintas, antes e depois da temporada de verão (FROEHNER *et al.*, 2010). Esse estudo concluiu que, embora a Baía de Paranaguá seja susceptível a diversas fontes de poluição, as concentrações de HPAs foram consideradas baixas, sendo que o ponto de coleta localizado no sub estuário de Canal da Cotinga foi considerado não contaminado por essa classe de compostos. Além disso, os resultados mostraram que a presença de HPAs é independente do período de amostragem.

Além de existirem poucos trabalhos envolvendo marcadores geoquímicos na área de estudo, a ausência de estudos envolvendo a integração de dados de multiparâmetros geoquímicos contribui para justificar o presente trabalho. A abordagem de multiparâmetros oferece uma visão mais ampla da interação dos processos naturais e antrópicos e possibilita identificar o indicador mais adequado para a avaliação ambiental da região, considerando as vantagens e limitações de cada indicador utilizado.

A importância dessa região para o ecossistema marinho e costeiro e para as atividades turísticas é outro fator preponderante para justificar este trabalho. Devido a uma extensiva ocorrência de manguezais na área de estudo, diversas espécies de peixes marinhos visitam a região para desova, alimentação ou a utilizam como berçário. A preservação da qualidade ambiental da área é, portanto, vital para a manutenção da biodiversidade local e, conseqüentemente, da sustentabilidade das atividades pesqueiras desenvolvidas ali e nas áreas para onde as espécies que utilizam o canal da Cotinga migram. Destaca-se a existência da estação ecológica do

Guaraguaçu, uma unidade de conservação estadual, além dos manguezais, ecossistema protegido pela legislação como área de preservação permanente. Neste sentido, os estudos que objetivem a avaliação da qualidade ambiental da região são fundamentais para proteger e acompanhar a saúde do ecossistema em questão, dada sua importância ecológica e econômica.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo consiste na avaliação de um possível gradiente de contaminação ambiental através da análise de multiparâmetros geoquímicos em sedimentos superficiais coletados ao longo do sub-estuário do Canal da Cotinga, no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR.

Os objetivos específicos são listados abaixo:

- Determinar a concentração de marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos de diferentes pontos e associar com possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrestre) e antrópica (material fecal e/ou petrogênico) da matéria orgânica.
- Caracterizar as fontes de introdução de material atmosférico antrópico através de indicadores de processos de combustão.
- Verificar as diferenças temporais nas concentrações dos marcadores utilizados.
- Associar os diferentes marcadores orgânicos com as características sedimentológicas (granulometria) dos pontos amostrais a fim de identificar sítios preferenciais de acumulação dos compostos orgânicos no sistema estuarino estudado.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo deste trabalho corresponde ao sub-estuário do canal da Cotinga, entre as longitudes 25°30' e 25°32' S e latitudes 48°28' e 48°44' W, localizado no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). O CEP, com 551.8 Km² (NOERNBERG *et al.*, 2006), é um dos maiores sistemas estuarinos da América do Sul, localizado na costa do Paraná, sul do Brasil. Possui duas bacias principais, a baía das Laranjeiras com 30 km de extensão, localizada no eixo N-S e a baía de Paranaguá com 56 km de extensão, em seu eixo L-O, onde está inserido o sub-estuário do canal da Cotinga (figura 06).

A área de estudo se localiza na planície costeira com cordões litorâneos e sedimentos estuarinos (ANGULO, 1992). Os sedimentos de fundo são uma mistura de material detrítico terrígeno com material biogênico produzido dentro ou nas

proximidades dos ambientes de deposição. O diâmetro médio do sedimento é predominantemente areia fina, com grau de seleção moderadamente selecionado (LAMOUR *et al.*, 2004).

O sistema estuarino é classificado como parcialmente misturado do tipo B, com heterogeneidades laterais. Em estuários desse tipo, normalmente rasos, a salinidade aumenta da montante para a jusante em todas as profundidades (MARONE *et al.*, 1997). A seção correspondente ao sub estuário do canal da Cotinga foi classificada, em termos de salinidade, por KNOPPERS *et al.* (1987) como um setor polihalino, ou seja com características de salinidade intermediárias entre os extremos mesohalino e euhalino.

A circulação da baía de Paranaguá é basicamente controlada pelas correntes de marés que predominam sobre o fluxo fluvial. Durante o refluxo, a velocidade das correntes é maior do que no fluxo, devido ao represamento das águas fluviais na preamar (MARONE *et al.*, 1997). O regime local de marés se caracteriza por uma desigualdade diurna e um padrão aproximadamente semi-diurno durante as amplitudes máximas de maré (c. 2 m). As velocidades de corrente superficial da enchente e vazante podem atingir intensidades de 100 e 125 cm.s⁻¹ antes dos estofos de maré alta e baixa, respectivamente e a renovação da água ocorre aproximadamente a cada 3,5 dias (NETTO & LANA, 1997; SANTOS *et al.*, 2009).

O clima da região é classificado como pluvial temperado úmido (Cfa), onde “C” corresponde ao clima pluvial temperado, “f” ao clima sempre úmido, com chuvas em todos os meses do ano e “a” à temperatura média do ar do mês mais quente acima de 22 °C (IPARDES, 1990). O regime de ventos é controlado pela circulação atmosférica regional, que sofre influência do Centro de Alta Pressão do Atlântico Sul e da passagem de sistemas frontais, predominando ventos dos setores ENE, E, ESE e SE com velocidade máxima de 25 m.s⁻¹ (S-SSO) e velocidade média de 4 m.s⁻¹ (SOARES & MARONE, 2002). A média da umidade relativa do ar é de 85% e a temperatura média do ar varia entre 16 °C no inverno e 34 °C no verão. O período chuvoso abrange os meses de outubro a março, o que corresponde à primavera e ao verão, quando a precipitação média é mais que três vezes maior que na estação seca, que engloba os meses restantes, de abril a setembro (LANA *et al.*, 2001).

O sub-estuário do canal da Cotinga possui aproximadamente 20 km de extensão e bosques de manguezais ocorrem ao longo de toda sua área, sendo os principais responsáveis pela matéria orgânica que chega ao local (LANA, 1986).

Nesta área deságuam a noroeste: o rio Itiberê, o rio dos Correias e o rio dos Almeidas; na porção central, o rio Guaraguaçu e a sudeste, o rio (gamboa) Maciel. Entre esses, o Itiberê e o rio dos Correias são considerados os mais poluídos, por receberem praticamente todo o esgoto não tratado produzido na cidade de Paranaguá

(MARTINS *et al.*, 2010). O rio dos Almeidas também recebe influência do aporte de esgoto da cidade de Paranaguá, porém em menor grau. O rio Guaraguaçu é o maior rio do litoral paranaense, com cerca de 60 km de extensão, e ao desaguar na baía de Paranaguá incrementa a sedimentação de material de origem continental ao carrear materiais desagregados das vertentes dos contrafortes marítimos da Serra do Mar (DEPINÉ & OKA FIORI, 2005). O rio Maciel tem extensão de aproximadamente 10,6 km (ALMEIDA *et al.*, 1989) e localiza-se próximo ao balneário de Pontal do Sul. Suas margens são bordeadas por manguezais com pouca influência antrópica.

Em relação ao hidrodinamismo, o sub-estuário do Canal da Cotinga apresenta um distinto padrão morfológico. É composto por muitos canais meandantes com extensivas áreas de alagadiços. Isso ocorre devido à ampla planície costeira por onde os rios principais fluem, apresentando um gradiente hidráulico quase nulo. Devido à sua localização próxima à saída do CEP sua amplitude de maré é menor que a dos outros sub-estuários localizados na parte interna do CEP (NOERNBERG *et al.*, 2006). Esse padrão de circulação pode diminuir a dispersão do material particulado em suspensão, favorecendo a deposição nas proximidades das fontes.

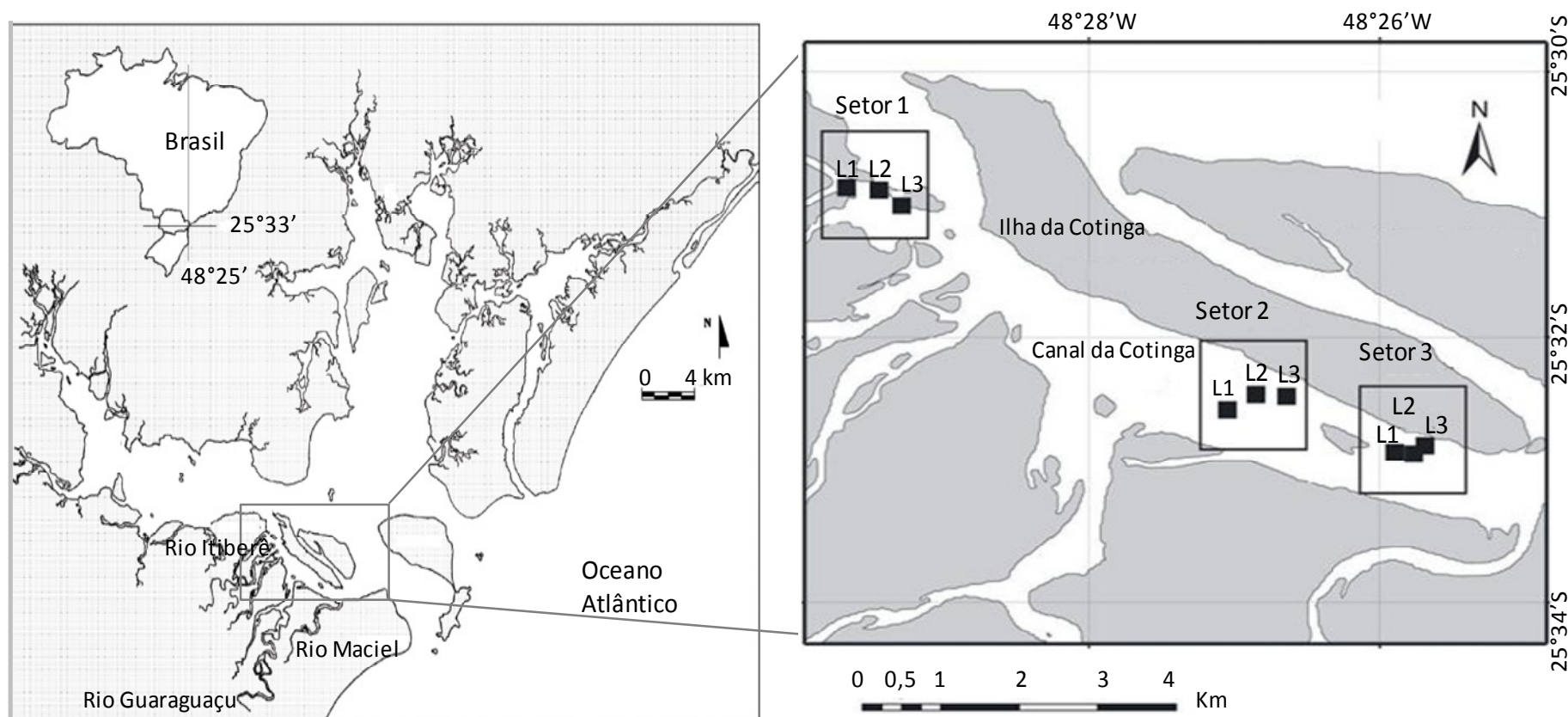


FIGURA 06 – MAPA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ COM ÊNFASE NA ÁREA DE ESTUDO E A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGEM

O sub-estuário do Canal da Cotinga foi dividido em três setores (S), distantes entre si na escala de quilômetros. Dentro dos setores, foram escolhidos três locais (L) amostrais, distantes entre si na escala de centenas de metros. Estes pontos foram georreferenciados e amostrados em duas campanhas realizadas em agosto de 2008 (inverno) e março de 2009 (verão), com o objetivo de verificar a variabilidade temporal, seguindo um suposto gradiente de poluição ao longo do Canal da Cotinga, sendo o rio Itiberê considerado a principal área fonte de contaminação por esgotos e derivados de petróleo, devido à maior proximidade com a cidade de Paranaguá. Neste contexto, o setor 1 foi considerado o mais impactado por atividades antrópicas, o setor 2 tratado como intermediário e o setor 3 como área externa, pouco influenciada pelos esgotos domésticos. No entanto, é importante apreciar que todo o canal da Cotinga é influenciado por outras atividades antrópicas, como as turísticas e pesqueiras. Em relação à variabilidade espacial de matéria orgânica biogênica, o setor 2 foi considerado a principal área fonte de matéria orgânica terrígena, em função do aporte do rio Guaraguaçu. Devido à maior influência marinha, o setor 3 foi considerado a principal área fonte de matéria orgânica marinha.

4.2. MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE MARCADORES ORGÂNICOS

4.2.1. Cuidados Laboratoriais

Os materiais utilizados nas etapas de extração das amostras de sedimento, que incluem vidraria, adsorventes e solventes foram cuidadosamente preparados para as análises. Toda a vidraria e demais utensílios foram lavados com uma solução de detergente Extran alcalino, após ficarem imersos na mesma por pelo menos 12 horas. Em seguida, esse material foi enxaguado em água corrente, água destilada e seco em estufa a 150° C, com exceção do material volumétrico, que foi seco à temperatura ambiente. Após essa etapa, o material que foi seco em estufa e os adsorventes utilizados, sílica, alumina e sulfato de sódio, foram aquecidos em mufla a 400° C por 4 horas.

Depois dessa etapa, os adsorventes foram armazenados em dessecadores a fim de evitar absorção de água e interferentes orgânicos. Antes da utilização na extração, os adsorventes foram desativados (5% em massa da quantidade do adsorvente) com água destilada extraída 5 vezes com n-hexano. Os materiais

volumétricos e demais utensílios que não puderam ser aquecidos em mufla foram lavados com n-hexano antes da extração, para eliminação de qualquer traço de contaminação orgânica.

4.2.2. Processamento das amostras

A etapa de processamento consistiu na secagem em estufa a aproximadamente 40° C por quatro dias e maceração com almofariz e pistilo. Por fim, o sedimento foi armazenado em frascos de vidros lavados e aquecidos em mufla a 450° C até as próximas etapas de análise.

4.2.2.1. Determinação dos hidrocarbonetos

O processamento das amostras, a extração e *clean up*, e as análises no cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização em chama (GC-FID) foram realizados no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do CEM/UFPR.

O método utilizado nas análises de HCs em sedimentos está baseado em UNEP (1991).

Aproximadamente 20,00 g de sedimento previamente secos e macerados foram extraídos em Soxhlet com 75 mL de uma mistura 50% em volume de n-hexano e diclorometano (DCM) por 8 horas. A cada frasco de extração foi adicionado cobre (para eliminação de enxofre inorgânico) e 100 µL de uma solução de padrões subrogados contendo: hexadeceno (para análise de n-alcanos entre C₁₀ e C₁₉, pristano e fitano), eicoseno (para análise de n-alcanos entre C₂₀ e C₄₀) (50 ng.µL⁻¹) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (naftaleno-d₈ e acenafteno-d₁₀ – para HPAs com até dois anéis aromáticos; fenantreno-d₁₀ – para HPAs com três anéis aromáticos; criseno-d₁₂ – para HPAs com quatro e cinco anéis aromáticos, e perileno-d₁₂ – para HPAs com cinco e seis anéis aromáticos) (5 ng.µL⁻¹).

O extrato foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo. O volume restante foi submetido à cromatografia de adsorção em uma coluna contendo 3,2 g de sílica, 1,8 g de alumina (5% desativadas) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 10 mL de n-hexano (Fração F1: hidrocarbonetos alifáticos) e 15 mL de uma mistura 30% DCM em n-hexano (Fração F2: HPAs). Estas frações foram concentradas em um evaporador rotativo a vácuo e transferidas para ampolas de vidro calibradas de 0,5 mL, seladas e mantidas sob refrigeração até a injeção no cromatógrafo.

Na etapa anterior à injeção no cromatógrafo, um padrão interno cromatográfico

(PICG) foi adicionado aos extratos finais de cada amostra, sendo 100 μL de tetradeceno ($50 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) para a fração F1 e 100 μL de benzo(b)fluoranteno- d_{12} ($50 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) para a fração F2.

A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos foi feita através da injeção de 2 μL de extrato de amostra em um GC-FID (Agilent GC System 7890 Series). A coluna capilar utilizada possuía as seguintes características: Agilent 122-50-32 (DB5) com fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme.

A identificação e a curva de calibração dos n-alcanos e alcanos isoprenóides foi feita utilizando-se soluções de padrões externos (AccurStandard DRH-008S/R2 - 99,0 % de pureza) contendo n-alcanos de 10 a 40 átomos de carbono e os isoprenóides pristano e fitano que foram injetadas nas mesmas condições de análise das amostras.

Os picos dos compostos foram integrados através do programa Agilent do próprio equipamento, sendo determinado o fator de resposta de cada composto em relação ao subrogado, através da relação massa/área de cada padrão externo pela massa/área do subrogado.

Os fatores de resposta juntamente com os tempos de retenção obtidos para cada um dos padrões externos foram agrupados gerando uma curva de calibração que foi utilizada, posteriormente, na quantificação das amostras. O critério utilizado para aceitação da curva de calibração de um determinado composto foi o índice de correlação linear de Pearson igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0.995$), sendo consideradas concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ para cada composto.

As análises dos HPAs foram feitas através da injeção de 1 μL de extrato de amostra em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) Agilent GC System 6890 Series, feitas no Instituto Oceanográfico da USP, onde o LaGPoM possui vínculo de colaboração. A análise foi feita no modo SIM (*System Ion Monitoring*), sendo registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z), característicos de cada um dos compostos analisados. As condições cromatográficas, otimizadas neste trabalho para a análise de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs, são apresentadas na figura 07.

A identificação dos compostos baseou-se nos espectros de massa individual e tempos de retenção no cromatograma em comparação com a literatura e padrões autênticos. Os padrões foram injetados e analisados sob as mesmas condições das amostras. Os HPAs foram quantificados através da injeção de soluções de padrões externos (AccurStandard Z-014G-FL), de massas conhecidas. Os picos obtidos no GC/MS foram integrados por um sistema de aquisição de dados (HP Enhanced

Chemstation G1701 CA), determinando o fator de resposta, os tempos de retenção e a curva de calibração de forma semelhante àquela realizada na determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.

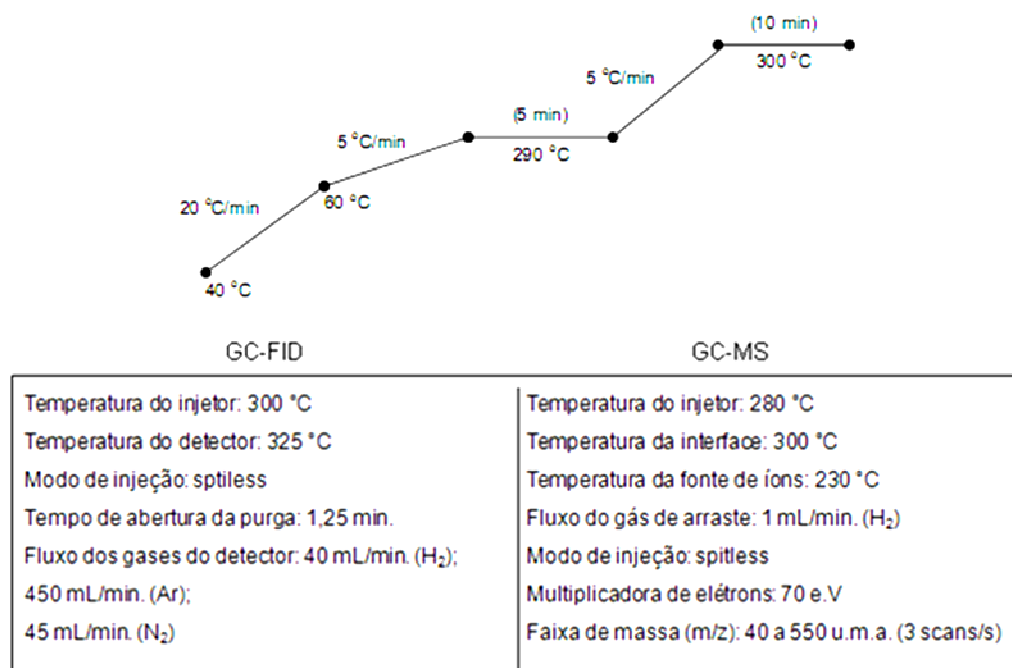


FIGURA 07 - RAMPA DE AQUECIMENTO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE AS DETERMINAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS NO GC-FID E GC-MS, RESPECTIVAMENTE

FONTE: MARTINS (2005)

4.2.2.2. Determinação dos Esteróis

As determinações de esteróis em sedimentos foram efetuadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná (CEM/UFPR). O método analítico utilizado para a análise está descrito em KAWAKAMI & MONTONE (2002).

Para a análise de cada amostra, partiu-se de aproximadamente 20.00 g de sedimento previamente tratado, seco em estufa e macerado. Essa porção de sedimento foi extraída em Soxhlet com 70 mL de etanol e cobre. Para cada frasco de extração adicionou-se 100 µL de 5α-colestano (10 ng. µL⁻¹), utilizado como padrão subrogado.

Após 8 horas de extração, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, sendo submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol, recolhendo-se uma única fração. O extrato resultante foi

concentrado a aproximadamente 2 mL, em um evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido foi transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a secura.

Em seguida, adicionou-se 40 μL do reagente N, O-bis (trimetil-silil-trifluoracetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) para reação de derivatização (Figura 08), processo pelo qual os esteróis são convertidos em éteres trimetil-silícicos ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) através da substituição do hidrogênio da hidroxila ($-\text{OH}$) pelo grupo ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) do reagente citado acima. A reação ocorreu durante 90 minutos à temperatura constante de 65°C em banho-maria. O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante foi dissolvido em cerca de 0.5 mL de n-hexano, sendo transferido para ampolas de 0,5 mL, previamente calibradas, e em seguida, seladas e mantidas sob refrigeração até a injeção no cromatógrafo.

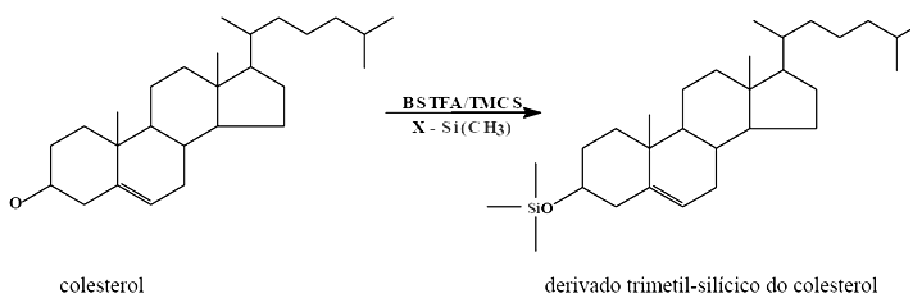


FIGURA 08 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO DOS ESTERÓIS

FONTE: MARTINS (2001)

A mistura dos esteróis na forma de derivados trimetil-silícicos foi resolvida através da injeção de 2 μL da amostra em um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5) com fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme.

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação com soluções de padrões externos, que continham a maioria dos esteróis de interesse (com concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) e que, juntamente com as amostras, foram derivadas e injetadas, constituindo a curva de calibração, em que o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados. Os picos dos compostos foram integrados através do programa do próprio equipamento determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão subrogado, sendo que para os tempos de retenção dos padrões externos coincidentes com o verificado nas

amostras, foram considerados como sendo dos mesmos compostos.

Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão subrogado adicionado em cada amostra no início de cada extração.

A quantificação daqueles compostos que não se dispõe de padrões (como é o caso dos compostos *parentais*: dehidrocolesterol, brassicasterol, dinosterol e das moléculas saturadas: dehidrocolestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol) foi baseada no fator de resposta do esterol parental ou saturado imediatamente inferior ou superior em termos de massa molar (p. ex., na quantificação do dehidrocolesterol e brassicasterol, utilizou-se o fator de resposta do colesterol, enquanto para dehidrocolestanol e brassicastanol, utilizou-se o fator de resposta do colestanol).

Aliado a esta técnica de quantificação e identificação, assumiu-se que por serem quimicamente semelhantes é possível prever que o comportamento destes compostos ao longo de todo procedimento analítico seja semelhante ao respectivo esterol avaliado.

As condições cromatográficas vigentes durante a realização das análises, de modo que resolvessem todos os compostos pertinentes ao estudo, encontram-se resumidas figura 09.

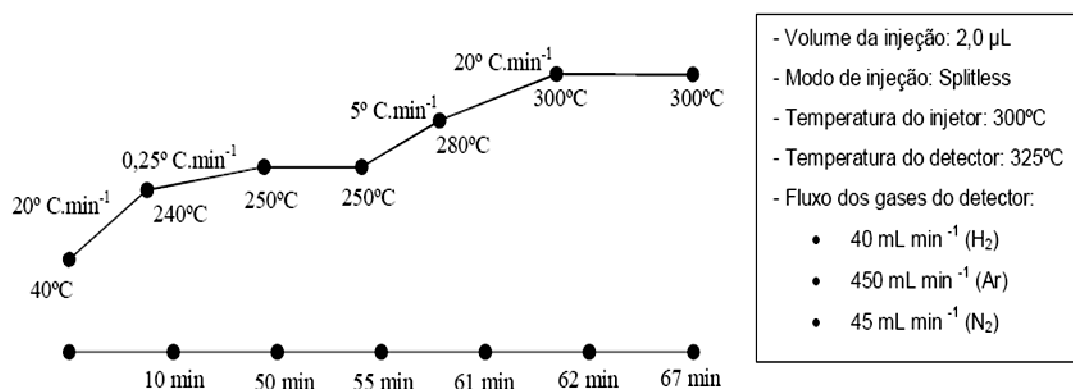


FIGURA 09 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIS NO CG-FID

FONTE: CESCHIM (2010).

4.2.2.3. Avaliação do método analítico

A avaliação da qualidade dos dados laboratoriais foi realizada segundo algumas recomendações do Guia para Qualidade em Química Analítica (“Guide to Quality in Analytical Chemistry”, CITAC/EURACHEM, 2002). Dentre os diversos procedimentos sugeridos por este guia, foram adotados neste trabalho:

- Brancos de extração: permite avaliar os níveis de possíveis interferentes durante a análise.
- Recuperação de subrogados: relaciona a quantidade de padrão adicionado no início e a quantidade obtida ao término do processo.
- Material de referência.

Os brancos de extração foram analisados simultaneamente a cada grupo de 9 amostras, com exceção das análises dos HPAs, em que foi utilizado um branco para as 18 amostras, totalizando 5 brancos, ou seja, 2 para os esteróis, 2 para os hidrocarbonetos alifáticos e 1 para os HPAs.

Nos brancos de extração das análises dos esteróis quase não se detectou interferentes. Foram encontrados apenas os esteróis coprostanol ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$), colesterol ($0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$) e dehidrocolestanol ($0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$). Estas concentrações foram subtraídas de todas as amostras.

Para os brancos utilizados nas extrações dos hidrocarbonetos alifáticos (F1), a concentração de n-alcanos variou de (<L.D.) a $0,023 \mu\text{g.g}^{-1}$ (n-C₂₉). Nas análises de HPAs (F2), foram detectados os seguintes compostos: naftaleno ($2,02 \text{ ng.g}^{-1}$), indeno [1,2,3-c,d]pireno ($1,37 \text{ ng.g}^{-1}$), dibenzo(a,h)antraceno ($1,71 \text{ ng.g}^{-1}$), benzo(b)criseno ($1,34 \text{ ng.g}^{-1}$), benzo(g,h,i)perileno ($1,50 \text{ ng.g}^{-1}$), Σ -C₁-naftaleno ($0,64 \text{ ng.g}^{-1}$) e Σ -C₂-naftaleno ($1,89 \text{ ng.g}^{-1}$). Similarmente às análises de esteróis, em todas as amostras os valores dos brancos de extração correspondentes foram subtraídos das concentrações dos compostos analisados.

Esta etapa permitiu a obtenção do valor do limite de detecção (LD), que é a menor concentração de analito que pode ser determinada como sendo estatisticamente diferente do branco. É recomendado que este valor seja três vezes o desvio padrão das replicatas dos brancos. Em geral, os limites de detecção para os HPAs variaram entre $0,50$ e $1,00 \text{ ng.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferior a $0,50 \text{ ng.g}^{-1}$ não foram considerados (MARTINS, 2005). Para o n-alcanos e alcanos isoprenóides, os limites de detecção variaram entre $0,001$ e $0,005 \mu\text{g.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferiores a $0,001 \mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados.

Para os esteróis, os limites de detecção variaram entre 0,015 e 0,023 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que os valores inferiores a 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados.

A recuperação do padrão subrogado permite correções quanto a perdas durante o processamento das amostras. No cálculo da porcentagem de recuperação para os hidrocarbonetos, a quantidade de padrão interno cromatográfico (PICG) é conhecida, e sua concentração é calculada em função do padrão subrogado. A comparação entre a concentração de padrão subrogado e a concentração do PICG obtida em relação ao padrão subrogado fornece a recuperação do método.

Na análise dos esteróis não foi adicionado padrão interno cromatográfico no final do processo, deste modo, são relacionadas a resposta (área) de subrogado adicionado nas amostras e as média das respostas (em termos de área do pico cromatográfico) obtidas para o padrão subrogado extraídas da curva de calibração, segundo as equações abaixo:

$$R_{\text{HCS}} = \frac{\text{concentração padrão subrogado}}{\text{concentração do PICG em função do padrão subrogado}} \times 100$$

$$R_{\text{OLs}} = \frac{\text{área do subrogado na amostra}}{\text{média das áreas do subrogado na curva de calibração}} \times 100$$

Os valores das porcentagens de recuperação das análises realizadas neste trabalho estão resumidas na tabela 02.

TABELA 02 - AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ESTERÓIS, HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E HPAs ATRAVÉS DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES SUBROGADOS NAS AMOSTRAS ANALISADAS

Subrogado	Faixa % recuperação Amostras	Média
Esteróides (n=18)		
5 α -colestano	65,1 \rightarrow 134,3	101,3 \pm 16,5
Hidrocarbonetos Alifáticos (n=18)		
Hexadeceno	52,5 \rightarrow 87,4	71,2 \pm 9,2
Eicoseno	66,8 \rightarrow 105	84,8 \pm 11,7
HPAs (n=14)		
naftaleno-d ₈ (PI 1)	30,1 \rightarrow 88,1	60,3 \pm 18,3
acenafteno-d ₁₀ (PI 2)	57,6 \rightarrow 133,7	99,0 \pm 26,1
fenantreno-d ₁₀ (PI 3)	71,5 \rightarrow 157,4	115,3 \pm 27,0
criseno-d ₁₂ (PI 4)	71,0 \rightarrow 98,3	84,1 \pm 9,0
perileno-d ₁₂ (PI 5)	98,0 \rightarrow 128,3	114,3 \pm 10,0

Os esteróis estiveram dentro da faixa de porcentagem de recuperação, considerando a faixa aceitável adotada de 40 a 140% (QIAN & JACKSON, 1997). Os hidrocarbonetos da fração F1 também apresentaram valores de porcentagem de recuperação abrangidos pelo intervalo adotado de 40 a 120% (EKMAN *et al.* 1998). Para os HPAs foram reportados valores de porcentagem de recuperação fora do limite aceitável de 40 a 120% recomendado por DENOUX *et al.* (1998). Os valores da porcentagem de recuperação do naftaleno-d₈ entre 30 e 40% obtidos em duas amostras podem ser justificados em função da facilidade de volatilização desse composto (P.E. = 82°C; p = 1atm) que pode ter sido arrastado junto com solvente durante a etapa de rotoevaporação, perdido durante a extração em Soxhlet ou pela exposição dos extratos ao ambiente durante as múltiplas etapas do processo. (MARTINS, 2005).

A eficiência do método pode ser verificada através da análise de amostras de intercomparação (IAEA-417) preparado pela “*Marine Environmental Laboratory of International Atomic Energy Agency*” (MEL/IAEA). Foram realizadas análises de HPAs e hidrocarbonetos alifáticos em 5 replicatas de amostras de sedimento. O cálculo do

desvio padrão relativo entre essas permite avaliar a precisão analítica do método.

Em exercícios de intercomparação do MEL/IAEA, é recomendável que seis replicatas de sedimento sejam analisadas, sendo que o resultado a ser submetido para avaliação deve ser no mínimo em triplicata (VILLENEUVE *et al.*, 1998).

O relatório final apresentado pela MEL/IAEA consiste em resultados de concentração e desvio padrão de diversos laboratórios que participam desta intercomparação. A partir desses resultados foi estabelecida uma faixa para incluir os dados do presente trabalho.

O sedimento utilizado nos exercícios de intercalibração não é certificado. Deste modo, é possível trabalhar com uma faixa de concentração acrescida de $\pm 30\%$ sobre o valor apresentado no relatório final do exercício, a fim de corrigir possíveis variações que podem ocorrer devido aos diferentes métodos utilizados pelos laboratórios participantes, ou ainda, pelo número reduzido de resultados considerados na análise de determinados compostos (DENOUX *et al.*, 1998).

As tabelas 03 e 04 mostram os valores médios de concentração de hidrocarbonetos com os respectivos desvios padrão e as faixas aceitáveis de concentração na avaliação do método analítico empregado.

TABELA 03 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS

Hidrocarbonetos Alifáticos	BCO	Média	Média IAEA 417	Faixa-IAEA	Avaliação	Faixa Aceitável	Avaliação
n-C17	0,000	0,105	0,200 \pm 0,140	0,06 \rightarrow 0,34	BOM	0,04 \rightarrow 0,44	BOM
n-C18	0,000	0,030	0,230 \pm 0,200	0,03 \rightarrow 0,430	BOM	0,02 \rightarrow 0,56	BOM
Pristano	0,000	0,092	0,420 \pm 0,630	0 \rightarrow 1,05	BOM	0 \rightarrow 1,36	BOM
Fitano	0,020	0,380	0,370 \pm 0,330	0,04 \rightarrow 0,70	BOM	0,03 \rightarrow 0,91	BOM
Alcanos Totais	0,049	5,428	9,500 \pm 6,800	2,70 \rightarrow 16,30	BOM	1,89 \rightarrow 21,2	BOM
HAs R	0,154	11,36	14,00 \pm 5,20	8,80 \rightarrow 19,20	BOM	6,16 \rightarrow 24,96	BOM
MCNR	n.d.	126,01	230,0 \pm 190,0	40,0 \rightarrow 420,0	BOM	28,0 \rightarrow 546,0	BOM

NOTA – MÉDIA: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PELO LABORATÓRIO; MÉDIA IAEA 417: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PELOS LABORATÓRIOS ENVOLVIDOS NESTE EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO; FAIXA-IAEA: INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO REFERENTE AOS VALORES OBTIDOS PELOS LABORATÓRIOS ENVOLVIDOS NESTE EXERCÍCIO DE INTERCALIBRAÇÃO; FAIXA ACEITÁVEL: INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO, ACRESCIDOS DE $\pm 30\%$ (DENOUX *ET AL.*, 1998).

TABELA 04 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HPAs (EM ng.g^{-1}) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS

HPAs (2-3 anéis)	BCO	Média	Média IAEA 417	Faixa-IAEA	Avaliação	Faixa Aceitável	Avaliação
Bifenil	4,62	143,50	42 \pm 4	38→46	RUIM	27→60	RUIM
Acenaftileno	2,80	160,64	42 \pm 35	7→77	RUIM	5→100	RUIM
Acenafteno	0,00	292,62	180 \pm 62	11→242	RUIM	83→315	BOM
Fluoreno	0,00	423,04	230 \pm 110	120→340	RUIM	84→442	BOM
Fenantreno	6,02	4542,89	3900 \pm 1500	2400→5400	BOM	1680→7020	BOM
Antraceno	0,00	662,90	630 \pm 240	390→870	BOM	273→1131	BOM
HPAs (4-6 anéis)							
Fluoranteno	2,34	10858,14	7700 \pm 3000	4700→10700	RUIM	3290→13910	BOM
Pireno	0,77	6663,77	6000 \pm 2200	3800 - 8200	BOM	2660→10660	BOM
benzo(a)antraceno	0,00	3991,73	3200 \pm 1200	2000 - 4400	BOM	1400→5720	BOM
Criseno	0,64	5177,70	3600 \pm 1700	1900 - 5300	BOM	1330→6890	BOM
benzo(b)fluoranteno	0,00	3359,10	4100 \pm 2000	2100 - 6100	BOM	1470→7930	BOM
benzo(j+ k)fluoranteno	0,00	3666,99	2000 \pm 300	1700 - 2300	BOM	1190→2990	BOM
benzo(e)pireno	0,00	3066,02	3000 \pm 830	2170 - 3830	BOM	1519→4979	BOM
benzo(a)pireno	0,00	3246,82	2800 \pm 1200	1600 - 4000	BOM	1120→5200	BOM
indeno [1,2,3-c,d]pireno	0,82	3751,25	2700 \pm 370	2330 - 3070	RUIM	1631→3991	BOM
dibenzo(a,h)antraceno	0,00	934,40	1100 \pm 1100	0 - 2200	BOM	0→2860	BOM
benzo(g,h,i)perileno	1,09	2809,70	2300 \pm 1300	1000 - 3600	BOM	700→4680	BOM
Perileno	0,00	1066,71	1200 \pm 460	740 - 1660	BOM	518→2158	BOM
Alquil HPAs							
2-metilfenantreno	0,00	634,36	580 \pm 230	350 - 810	BOM	245→1053	BOM
1-metilfenantreno	0,00	306,87	320 \pm 150	170 - 470	BOM	119→611	BOM

NOTA – MÉDIA: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PELO LABORATÓRIO; MÉDIA IAEA 417: MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PELOS LABORATÓRIOS ENVOLVIDOS NESTE EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO; FAIXA-IAEA: INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO REFERENTE AOS VALORES OBTIDOS PELOS LABORATÓRIOS ENVOLVIDOS NESTE EXERCÍCIO DE INTERCALIBRAÇÃO; FAIXA ACEITÁVEL: INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO, ACRESCIDOS DE $\pm 30\%$ (DENOUX *ET AL.*, 1998).

Apenas dois compostos, bifenil e acenaftileno, não mostraram valores de concentração compatíveis com as faixas de valores aceitáveis. Entretanto, a avaliação da metodologia pelos valores médios do exercício de intercomparação mostrou que 90% dos compostos analisados estiveram dentro da faixa adequada.

Segundo DENOUX *et al.* (1998), o método é considerado confiável se 80 % dos compostos analisados estiverem dentro da faixa apresentada no relatório do exercício, acrescido de ± 30 %.

4.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS

Os dados granulométricos (% Cascalho, % Areia, % Silte, % Argila, % carbonatos) e os dados de fitopigmentos (clorofila *a* e feofitina) foram obtidos de BARBOZA (2010) e HADLICH (2010).

A salinidade e a temperatura foram medidas *in situ* através de uma multisonda YSI 556. A análise granulométrica foi realizada por peneiramento para intervalos de 0,5 phi segundo o método descrito por SUGUIO (1973) e a porção fina analisada através do granulômetro a laser Cilas 1064. Para a estimativa dos parâmetros granulométricos se utilizou o método de FOLK & WARD (1957) com processamento dos dados brutos pelo programa SysGran 3.0 (CAMARGO, 1999). O teor de carbonatos total foi estimado através da adição de HCl 10% a aproximadamente 15 g de sedimento, com posterior filtragem e secagem na estufa a 60 °C.

A determinação dos teores de clorofila *a* e feofitina foi realizada através das leituras de absorbâncias a 665 e 750 μm , com aplicação da equação de LORENZEN (1967).

4.4. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Realizaram-se análises de correlação de Pearson entre cada par de variáveis analisadas através do pacote estatístico *Statistica 6.0* (STATSOFT, 2001). A presença de forte correlação positiva foi indicada por valores de $R \geq 0,75$ ao nível de significância $p < 0,05$.

A integração entre os parâmetros foi realizada através de Análises de Componentes Principais (ACP) para avaliar as principais tendências de variação das variáveis ambientais, incluindo os valores dos principais marcadores orgânicos analisados, em relação aos pontos amostrais (objetos), através do Software R 2.12.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011), para cada campanha amostral. Uma entre cada par de variáveis significativamente correlacionadas (coeficiente de

Pearson $> |\pm 0,95|$) foi retirada da análise.

Para todas as variáveis foram feitos testes de normalidade através dos testes de Shapiro-Wilk, aceito para $p > 0,05$. Quando as premissas não foram atendidas, os dados foram transformados seguindo a ordem de transformação raiz quadrada, raiz quarta e $\log(x+1)$ para diminuir a heterogeneidade das variâncias (UNDERWOOD, 1997).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E SEDIMENTOLÓGICOS

Os dados sobre características físico-químicas e sedimentológicas (salinidade, temperatura, % Cascalho, % Areia, % Silte, % Argila, % carbonatos) juntamente com fitopigmentos das amostras de sedimentos analisadas são apresentados no anexo 01.

A salinidade variou de acordo com o gradiente ambiental verificado na região (Figura 10), com valores menores na parte interna do canal (entre 23 e 26 no setor 1) e valores maiores na desembocadura deste (entre 29 e 30 no setor 3). As temperaturas máximas e mínimas registradas na água de fundo no inverno foram, respectivamente, 22,4 °C (S1L2) e 21,3 °C (S3L3) e no verão, 28,1 °C (setor 1) e 27,8 °C (S3L2).

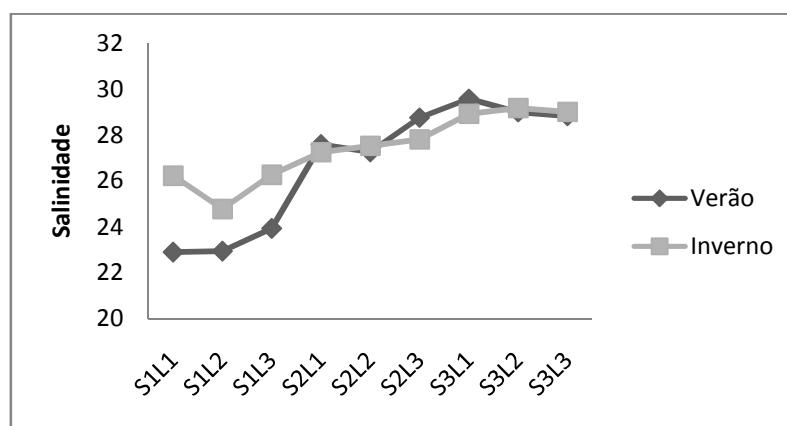


FIGURA 10 - VALORES DE SALINIDADE AO LONGO DO CANAL DA COTINGA NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS

FONTE: HADLICH (2010)

As variações das médias setoriais dos parâmetros granulométricos analisados no inverno e no verão estão ilustradas na figura 11.

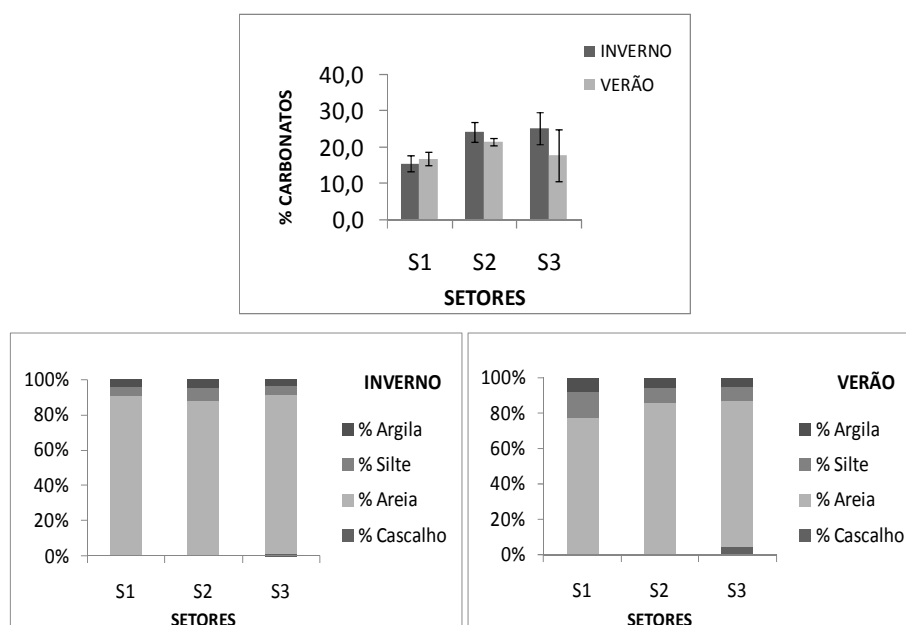


FIGURA 11 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS TEORES DE CARBONATOS E FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS NOS SEDIMENTOS DO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO DE 2008 (INVERNO) E MARÇO DE 2009 (VERÃO)

O teor de carbonatos variou de 12,6 (S1L1) a 31,5% (S3L3) no inverno e de 8,24 (S3L3) a 25,4% (S3L1) no verão. Esses valores indicam a predominância de sedimentos litoclásticos, por possuir valores de porcentagem de carbonatos menores que 30%. A ocorrência de maiores valores na desembocadura do canal e no inverno reflete a salinidade, pois quanto menor a entrada de água doce, menor o conteúdo de carbonato sedimentar (KNOPPERS *et al.*, 1999).

O sedimento variou de pobremente selecionado a muito bem selecionado, com predominância de sedimentos pobremente selecionados, o que reflete a baixa energia hidrodinâmica dos pontos. Em cerca de 70% das amostras, os sedimentos foram classificados como areia fina. Os maiores valores de porcentagem de argila foram verificados nas amostras correspondentes ao período de verão. Nessa estação ocorre maior aprisionamento de partículas finas de sedimento devido à maior incidência de chuvas que provoca maior assoreamento dos rios que desembocam no Canal da Cotinha (LANA *et al.*, 2001). Segundo dados da estação do Instituto Nacional de Meteorologia, localizada em Paranaguá, a precipitação total em março de 2009 foi igual a 360,7 mm, enquanto em agosto de 2008, foi registrado quase um terço desse valor, 130,1 mm (AGRITEMPO, 2009).

As médias setoriais das concentrações de clorofila e feofitina no inverno e no verão estão ilustradas na figura 12.

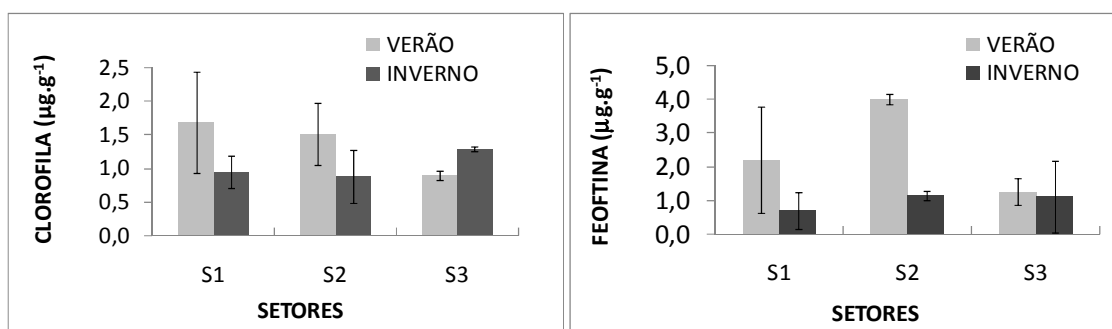


FIGURA 12 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS TEORES DE CLOROFILA E FEOFITINA NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO DE 2008 (INVERNO) E MARÇO DE 2009 (VERÃO)

A concentração de clorofila variou de 0,31 (S2L3) a 1,34 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S3L1) no inverno e de 0,64 (S1L2) a 2,34 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L1) no verão. A feofitina não foi detectada em S1L1 e S3L1 e teve valor máximo de 2,53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S3L2) no inverno e 4,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S2L3) no verão. Com exceção do setor 3, os valores de clorofila *a* e feofitina foram maiores no verão, indicando maiores taxas de biossíntese nessa estação. Os valores de concentração de feofitina ultrapassaram os valores de clorofila no verão, mas no inverno se verifica essa situação apenas no setor 2. Teores de clorofila menores que de feofitina indicam um aumento da sedimentação de partículas orgânicas (DELL'ANNO *et al.*, 2002), devido ao aumento do aporte dessas partículas na estação chuvosa.

5.2. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Para a avaliação preliminar do grau de contaminação sedimentar por hidrocarbonetos alifáticos, foram calculados:

- Σ n-alcenos: indica a soma das concentrações de n-alcenos de n-C₁₀ a n-C₄₀
- Σ HAs R: corresponde à soma das concentrações de todos os compostos presentes na fração F1 e que foram resolvidos na coluna cromatográfica. Nesta categoria estão incluídos os n-alcenos e os alcenos isoprenóides.
- MCNR: corresponde à mistura complexa não resolvida, que é constituída por um conjunto de hidrocarbonetos diversos que não podem ser separados através das técnicas cromatográficas utilizadas atualmente.
- Σ HAs: indica a concentração total dos compostos presentes na fração F1, ou seja, os compostos não-resolvidos (MCNR) e resolvidos (Σ HAs resolvidos). Segundo VOLKMAN *et al.* (1992), valores de Σ -HAs inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$

indicam sedimentos estuarinos não poluídos. No entanto, em regiões de mangue, onde pode haver o aporte de n-alcanos de cadeia longa e número ímpar de carbono, esse parâmetro pode ter valor duas ou três vezes maior. Concentrações de Σ -HAs maiores que $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ e presença de MCNR são associadas à introdução de petróleo, sendo que valores superiores a $500 \mu\text{g.g}^{-1}$ são indicativos de poluição crônica por hidrocarbonetos.

Os valores das concentrações de todos os n-alcanos analisados, dos alcanos isoprenóides, da MCNR e dos parâmetros de avaliação calculados para os três setores nas coletas de inverno e verão estão detalhados nas tabelas 05 e 06, respectivamente. A figura 13 ilustra as variações dos valores médios de Σ n-alcanos, Σ HAs, MCNR, Σ n-alcanos de cadeia curta e Σ n-alcanos de cadeia longa nos setores estudados nas duas campanhas amostrais.

TABELA 05 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, ΣHAS RESOLVIDOS E ΣHAS (EM µg.g⁻¹)
CALCULADOS PARA A AMOSTRAGEM DE AOSTO/2008 (INVERNO)

N-ALCANOS	SETOR 01				SETOR 02				SETOR 03			
	L1	L2	L3	MÉDIA	L1	L2	L3	MÉDIA	L1	L2	L3	MÉDIA
n-C ₁₀	< LD	0,004	< LD		< LD	< LD	0,001		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₁	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₂	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₃	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₄	< LD	< LD	0,001		0,001	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₅	0,001	< LD	0,002	0,002±0,001	0,002	0,001	< LD	0,002±0,001	< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₆	0,002	< LD	0,002	0,002±0,000	0,002	0,003	0,003	0,003±0,000	0,002	0,002	< LD	0,002
n-C ₁₇	0,007	< LD	0,011	0,009±0,002	0,010	0,007	0,003	0,007±0,003	0,001	0,001	< LD	0,001
n-C ₁₈	0,006	< LD	0,004	0,005±0,001	0,005	0,006	< LD	0,006±0,001	< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₉	0,008	< LD	0,004	0,006±0,002	0,003	0,012	< LD	0,008±0,005	0,004	0,002	< LD	0,003±0,001
n-C ₂₀	0,008	0,005	0,002	0,005±0,002	0,001	0,013	< LD	0,007±0,006	0,009	0,006	0,002	0,006±0,003
n-C ₂₁	0,010	0,001	0,005	0,005±0,004	0,003	0,006	< LD	0,005±0,002	< LD	< LD	< LD	
n-C ₂₂	0,012	0,003	0,007	0,007±0,004	0,003	0,002	< LD	0,003±0,001	< LD	0,001	< LD	
n-C ₂₃	0,017	0,003	0,015	0,012±0,006	0,010	0,003	0,001	0,005±0,004	0,001	0,001	< LD	0,001
n-C ₂₄	0,012	0,003	0,008	0,008±0,004	0,004	0,002	< LD	0,003±0,001	< LD	0,001	< LD	
n-C ₂₅	0,037	0,002	0,040	0,026±0,017	0,040	0,008	0,008	0,019±0,015	0,009	0,005	0,002	0,005±0,003
n-C ₂₆	0,017	0,001	0,013	0,010±0,007	0,010	0,003	0,004	0,006±0,003	0,001	0,001	0,001	0,001
n-C ₂₇	0,067	0,002	0,082	0,050±0,035	0,086	0,018	0,019	0,041±0,032	0,018	0,009	0,004	0,010±0,006
n-C ₂₈	0,033	0,001	0,036	0,023±0,016	0,025	0,009	0,012	0,015±0,007	0,005	0,003	< LD	0,004±0,001
n-C ₂₉	0,170	0,002	0,215	0,129±0,092	0,233	0,052	0,036	0,107±0,089	0,045	0,018	< LD	0,032±0,014

TABELA 05 (CONTINUAÇÃO)

n-C₃₀	0,017	< LD	0,019	0,018±0,001	0,024	0,006	0,007	0,012±0,008	0,002	0,001	< LD	0,002±0,001
n-C₃₁	0,065	0,004	0,079	0,049±0,033	0,105	0,024	0,019	0,049±0,039	0,025	0,010	0,002	0,012±0,010
n-C₃₂	0,012	< LD	0,011	0,012±0,001	0,013	0,003	0,004	0,007±0,004	0,001	< LD	< LD	
n-C₃₃	0,041	0,002	0,044	0,029±0,019	0,050	0,014	0,009	0,024±0,018	0,013	0,005	0,001	0,006±0,005
n-C₃₄	0,007	< LD	0,006	0,007±0,001	0,002	< LD	< LD	0,002±0,000	< LD	< LD	< LD	
n-C₃₅	0,009	< LD	0,013	0,011±0,002	0,012	0,003	0,003	0,006±0,004	0,003	0,001	< LD	0,002±0,001
n-C₃₆	0,001	< LD	0,001	0,001±0,000	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C₃₇	0,001	< LD	0,002	0,002±0,001	0,002	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C₃₈	0,002	< LD	0,001	0,002±0,001	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C₃₉	0,001	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C₄₀	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
PRISTANO	0,002	< LD	0,004	0,003±0,001	0,002	0,003	0,004	0,003±0,001	0,002	0,003	< LD	0,003±0,001
FITANO	0,005	< LD	0,004	0,005±0,001	0,002	0,002	< LD	0,002±0,000	0,002	< LD	< LD	
ΣN-ALCANOS	0,561	0,033	0,619	0,404±0,264	0,644	0,192	0,129	0,322±0,229	0,139	0,067	0,012	0,073±0,052
ΣHAs R	0,626	0,301	0,695	0,541±0,172	0,720	0,262	0,394	0,458±0,192	0,424	0,379	0,284	0,362±0,058
MCNR	6,706	< LD	5,307	6,006±0,699	2,143	1,442	< LD	1,792±0,350	< LD	< LD	< LD	
ΣHAs	7,332	0,301	6,002	4,545±3,050	2,862	1,704	0,394	1,653±1,008	0,424	0,379	0,284	0,362±0,058

NOTA - <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO (0,001 µg.g⁻¹)

TABELA 06 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, ΣHAS RESOLVIDOS E ΣHAS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$)
CALCULADOS PARA A AMOSTRAGEM DE MARÇO/2009 (VERÃO)

N-ALCANOS	SETOR 01				SETOR 02				SETOR 03			
	L1	L2	L3	MÉDIA	L1	L2	L3	MÉDIA	L1	L2	L3	MÉDIA
n-C ₁₀	0,002	< LD	0,001	0,002±0,001	< LD	< LD	< LD		0,001	0,006	< LD	0,004±0,003
n-C ₁₁	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₂	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₃	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
n-C ₁₄	0,001	0,001	0,001	0,001±0,001	0,002	< LD	< LD		< LD	< LD	0,001	0,001
n-C ₁₅	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	< LD	0,001	0,003±0,002	< LD	0,001	0,002	0,002±0,001
n-C ₁₆	0,004	0,003	0,002	0,003	< LD	< LD	0,001		0,001	0,001	0,005	0,002±0,002
n-C ₁₇	0,007	0,007	0,006	0,007	0,010	0,006	0,009	0,008±0,002	0,003	0,005	0,008	0,005±0,002
n-C ₁₈	0,004	0,003	0,002	0,003±0,001	0,003	0,001	0,004	0,003±0,001	0,003	0,003	0,004	0,003
n-C ₁₉	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001
n-C ₂₀	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	< LD	0,002	0,002	< LD	0,001	0,001	0,001
n-C ₂₁	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002	0,005	0,004±0,001	0,001	0,002	0,003	0,002±0,001
n-C ₂₂	0,006	0,004	0,006	0,005±0,001	0,005	0,001	0,004	0,003±0,002	0,001	0,003	0,005	0,003±0,002
n-C ₂₃	0,013	0,010	0,012	0,012±0,001	0,017	0,004	0,008	0,010±0,005	0,002	0,005	0,010	0,006±0,003
n-C ₂₄	0,011	0,006	0,009	0,009±0,002	0,009	0,002	0,005	0,005±0,003	0,001	0,004	0,006	0,004±0,002
n-C ₂₅	0,033	0,029	0,027	0,030±0,002	0,065	0,015	0,030	0,037±0,021	0,005	0,015	0,035	0,018±0,012
n-C ₂₆	0,016	0,015	0,014	0,015±0,001	0,013	0,002	0,011	0,009±0,005	0,002	0,009	0,012	0,008±0,004
n-C ₂₇	0,061	0,071	0,055	0,062±0,007	0,139	0,027	0,061	0,076±0,047	0,007	0,031	0,050	0,029±0,018
n-C ₂₈	0,029	0,037	0,029	0,032±0,004	0,025	0,005	0,029	0,020±0,010	< LD	0,018	0,022	0,020±0,002
n-C ₂₉	0,147	0,144	0,127	0,139±0,009	0,340	0,094	0,138	0,191±0,107	0,020	0,079	0,097	0,065±0,033

TABELA 06 (CONTINUAÇÃO)

n-C₃₀	0,023	0,030	0,015	0,023±0,006	0,043	< LD	0,020	0,032±0,012	< LD	0,012	0,015	0,014±0,002
n-C₃₁	0,085	0,067	0,044	0,065±0,017	0,319	0,030	0,072	0,140±0,127	0,004	0,032	0,056	0,031±0,021
n-C₃₂	0,014	0,020	0,008	0,014±0,005	0,045	< LD	0,012	0,029±0,017	< LD	0,009	0,010	0,010±0,001
n-C₃₃	0,047	0,036	0,022	0,035±0,010	0,166	0,013	0,040	0,073±0,067	0,003	0,016	0,029	0,016±0,011
n-C₃₄	0,006	0,012	0,003	0,007±0,004	0,003	< LD	0,005	0,004±0,001	< LD	0,004	0,003	0,004±0,001
n-C₃₅	0,013	0,015	0,008	0,012±0,003	0,007	< LD	0,012	0,010±0,003	< LD	0,006	0,008	0,007±0,001
n-C₃₆	0,004	0,007	0,002	0,004±0,002	0,001	< LD	0,003	0,002±0,001	< LD	0,002	0,002	0,002
n-C₃₇	0,002	0,004	< LD	0,003±0,001	< LD	< LD	0,001		< LD	< LD	0,001	0,001
n-C₃₈	0,001	0,003	< LD	0,002±0,001	< LD	< LD	0,001		< LD	< LD	< LD	
n-C₃₉	0,002	0,003	0,001	0,002±0,001	0,001	< LD	0,001	0,001	< LD	0,001	0,001	0,001
n-C₄₀	< LD	0,002	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
PRISTANO	0,004	0,004	0,001	0,003±0,001	0,003	0,001	0,003	0,002±0,001	0,002	< LD	0,003	0,003±0,001
FITANO	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
ΣN-ALCANOS	0,542	0,540	0,405	0,496±0,064	1,227	0,205	0,478	0,637±0,432	0,055	0,266	0,388	0,236±0,138
ΣHAs R	0,849	0,822	0,664	0,778±0,082	1,538	0,479	0,771	0,929±0,447	0,358	0,598	0,691	0,549±0,140
MCNR	2,088	4,252	1,915	2,752±1,063	1,285	1,749	1,706	1,580±0,209	< LD	< LD	< LD	
ΣHAs	2,937	5,074	2,579	3,530±1,102	2,823	2,228	2,477	2,509±0,244	0,358	0,598	0,691	0,549±0,140

NOTA - <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO (0,001 µ.g⁻¹)

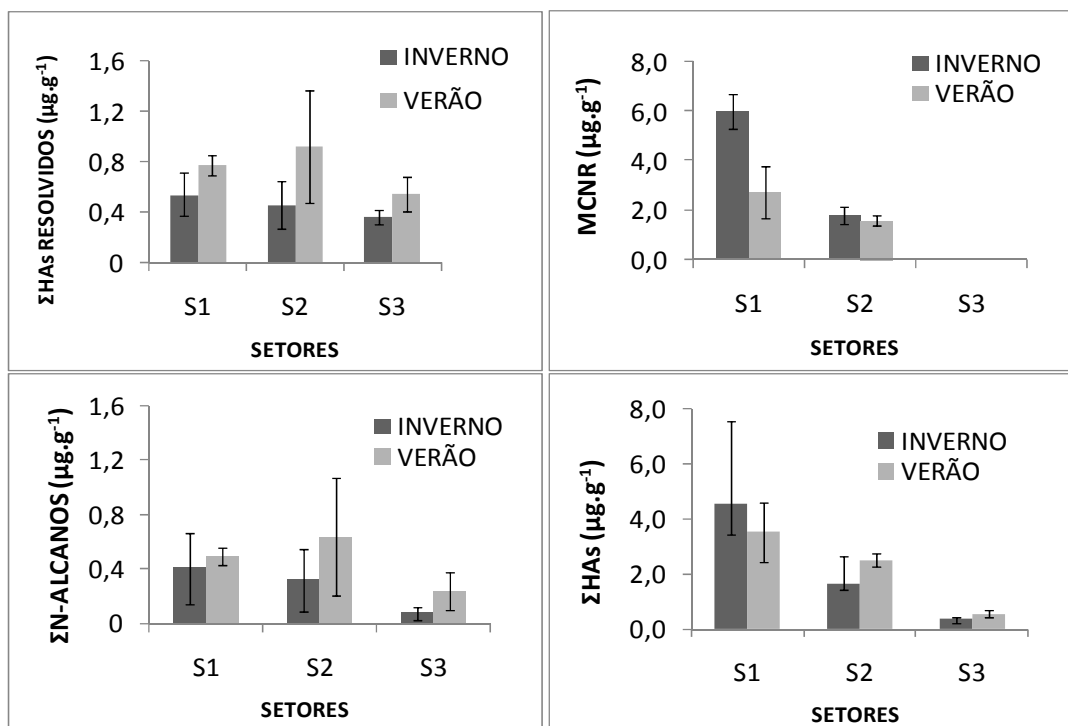


FIGURA 13 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO.) DOS VALORES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS RESOLVIDOS, MCNR, N-ALCANOS TOTAIS E HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS TOTAIS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO DE 2008 (INVERNO) E MARÇO DE 2009 (VERÃO)

As concentrações de alifáticos totais (ΣHAs) variaram de 0,284 (S3L3) a 7,332 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L1) na campanha amostral de inverno e de 0,358 (S3L1) a 5,074 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L2) no verão. Os setores que apresentaram o menor e o maior valor médio de concentração foram, respectivamente, o setor 3 ($0,362 \pm 0,0058 \mu\text{g.g}^{-1}$) e o setor 1 ($4,54 \pm 3,05 \mu\text{g.g}^{-1}$) ambos da amostragem de inverno. Apesar do valor relativamente elevado de ΣHAs no setor 1, os alifáticos resolvidos representaram uma pequena fração dos alifáticos totais (entre 8,54 e 28,9% onde houve MCNR). Ou seja, a MCNR representou a maior parte dos alifáticos totais na maioria dos locais amostrados, com exceção do setor 3. Onde ela foi detectada, correspondeu a 45,5 - 91,5% dos alifáticos totais, variando entre 1,442 (S2L2) e 6,706 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L1) nas amostras de inverno e, nas amostras de verão, entre 1,285 (S2L1) e 4,252 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L2). A maior média setorial foi obtida no setor 1 da amostragem de inverno ($6,006 \pm 0,669 \mu\text{g.g}^{-1}$). No setor 3, esses compostos não foram detectados.

Para os alifáticos resolvidos ($\Sigma\text{HAs R}$), os valores de concentração variaram de 0,262 (S2L2) a 0,695 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S2L1), nas amostras de inverno e de 0,358 (S3L1) a 1,538 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S2L1) nas amostras de verão. A menor média de ΣHAs resolvidos

foi obtida no setor 3 ($0,362 \pm 0,058 \mu\text{g.g}^{-1}$) na amostragem de inverno e a maior média foi obtida no setor 2 ($0,929 \pm 0,172 \mu\text{g.g}^{-1}$), no período de verão.

As variações setoriais dos parâmetros descritos acima foram distintas nos dois períodos amostrados. A concentração de MCNR seguiu o suposto gradiente de contaminação na região, no entanto, os maiores valores foram encontrados no inverno. As maiores concentrações no setor 1 refletem a maior ocupação urbana verificada nas margens do rio Itiberê. A MCNR é um indicativo de contaminação por resíduos degradados de petróleo (READMAN *et al.*, 2002), portanto as maiores concentrações no inverno podem ter resultado de um acúmulo ocasionado no verão anterior, em decorrência do maior volume de chuvas e maior tráfego de barcos de passeio no canal da Cotinga, gerando, no decorrer do tempo, a MCNR detectada nas amostras coletadas em agosto/2008. Como durante o inverno, o acúmulo de resíduos de petróleo não é tão intenso em comparação ao verão, nas amostras de março/2009 foram encontradas menores concentrações de MCNR.

Diferentemente, os alifáticos resolvidos apresentaram maiores concentrações no setor 2, no período de verão. As maiores concentrações de alifáticos resolvidos no setor 2 podem refletir o maior aporte de matéria orgânica de origem continental verificado neste setor, pois esse disponibiliza n-alcenos de cadeia longa. O aporte terrígeno está diretamente relacionado à quantidade de chuvas, o que justifica as maiores concentrações encontradas no verão. As fontes predominantes de hidrocarbonetos alifáticos serão discutidas adiante.

Os valores de hidrocarbonetos alifáticos totais na área de estudo, entre $0,284$ e $7,332 \mu\text{g.g}^{-1}$, são comparativamente baixos em relação a sedimentos de outras regiões influenciadas por intensa ocupação industrial e urbana, como o sistema estuarino de Santos. Nessa área, MEDEIROS E BÍCEGO (2004) reportaram um valor máximo de ΣHAs igual a $107,8 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na região da lagoa dos Patos, RS, onde está localizado o segundo maior porto do Brasil, com atividades industriais e de navegação relacionadas, o maior valor encontrado foi de $126,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ (MEDEIROS *et al.*, 2005). Nos sedimentos das Baías de Sepetiba e Ilha Grande, considerados sistemas estuarinos com boa saúde ecológica, porém com crescente influência urbana, FIGUEIREDO *et al.* (2008) reportaram valores de ΣHAs entre $2,50$ e $193,8 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Embora a maior parte dos alifáticos totais corresponda a MCNR, os valores encontrados neste estudo ($1,285 - 6,706 \mu\text{g.g}^{-1}$) são baixos em comparação a outras regiões costeiras e estuarinas do Brasil. A região da Baía de Todos os Santos, onde a extração, o transporte e o refinamento de petróleo são as atividades

industriais mais proeminentes, apresentou valores entre 18 e 277 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (CELINO *et al.*, 2007). Nos sedimentos das baías de Sepetiba e Ilha Grande, as concentrações de MCNR variaram de 2,00 a 179,74 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (FIGUEIREDO *et al.*, 2008), sendo que os maiores valores foram encontrados na estação localizada na desembocadura de um rio contaminado por esgoto. Em outro trabalho realizado na baía de Sepetiba, CARREIRA *et al.* (2009) encontraram valores bem inferiores a esses e semelhantes aos encontrados no presente estudo, entre 2,08 e 17,41 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Ainda, de acordo com os valores limiares de ΣHAs e de MCNR propostos, respectivamente, por VOLKMAN *et al.* (1997) e VOLKMAN *et al.* (1992) esses sedimentos não são considerados contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

5.2.1. Avaliação do grau de contaminação através de índices baseados nos hidrocarbonetos alifáticos

Para avaliar o grau de contaminação petrogênica por hidrocarbonetos e o estado de degradação desses compostos nos sedimentos dos setores estudados foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Índice Preferencial de Carbono (IPC): relaciona os n-alcanos de maior massa molecular de cadeias carbônicas ímpares sobre as pares, indicando origem biogênica ou antrópica dos HCs em sedimentos marinhos. Em sedimentos marinhos, os valores de IPC em torno de 1,00 indicam, geralmente, predominância de n-alcanos de origem antrópica, provenientes de contaminação petrogênica (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996). Os valores entre 4,00 e 7,00 indicam n-alcanos de origem biogênica e terrígena, podendo estar associados a processos de deposição de material continental, no entanto, a possibilidade de contaminação por petróleo não deve ser excluída, porém sugere um aporte contínuo e significativo de material terrígeno, rico em n-alcanos de cadeia longa e número ímpar de carbono, predominando sobre introduções de origem antrópica (HOSTETTLER *et al.*, 1999).
- Pristano/Fitano: em sedimentos marinhos não contaminados por óleo, os valores de concentração do pristano são maiores que do fitano. Valores dessa razão entre 3,00 e 5,00 indicam sedimentos não contaminados, valores inferiores ou próximos a 1,00 indicam origem petrogênica desses compostos (STEINHAUER & BOEHM, 1992)

- $\text{Prist}/\text{n-C}_{17}$ e $\text{Fit}/\text{n-C}_{18}$: corresponde à razão entre a concentração do pristano e do fitano com o n-alceno de massa molecular mais próximo, ou seja, n-C_{17} e n-C_{18} . A biodegradação exaure os hidrocarbonetos saturados, particularmente os n-alcenos ocasionando um aumento nessas duas razões para valores bem maiores que 1,00 quando a matéria orgânica sedimentar está intensamente degradada (GONZÁLEZ-VILA *et al.*, 2003). Os valores mais baixos sugerem a contaminação por óleo de origem recente (COLOMBO *et al.*, 1989).
- MCNR/R: em geral a presença de MCNR é associada a resíduos degradados de petróleo (READMAN *et al.*, 2002). Menores contribuições, no entanto, podem ser relacionadas à transformação bacteriana da M.O. sedimentar (OTEYZA & GRIMALT, 2006) ou ao intemperismo de rochas antigas (VOLKMAN *et al.*, 1992). A importância relativa da MCNR expressa pela razão entre a MCNR e os hidrocarbonetos resolvidos (MCNR/R) é utilizada para diagnosticar os aportes de poluentes. Os valores desta razão superiores a 4,00 confirmam a presença de contaminação por resíduos de petróleo. (MAZUREK & SIMONEIT, 1984).

Os valores dos parâmetros calculados em todas as amostras estão detalhados na tabela 07. A figura 14 ilustra os valores médios para os setores dos parâmetros descritos acima.

TABELA 07 - VALORES DOS PARÂMETROS INDICADORES DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA E DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

Inverno	Setor 01				Setor 02				Setor 03			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
IPC	4,33	4,20	5,37	4,63±0,52	6,88	5,33	3,37	5,19±1,44	12,2	8,62	9,00	9,95±1,61
Prist/fit	0,42	n.c. ^{1,2}	1,21	0,82±0,40	0,75	1,44	n.c. ¹	1,10±0,35	1,00	n.c. ¹	n.c. ^{1,2}	
Prist/n-C ₁₇	0,28	n.c. ^{2,3}	0,40	0,34±0,06	0,15	0,45	1,33	0,64±0,50	2,00	3,00	n.c. ^{2,3}	2,50±0,50
Fit/n-C ₁₈	0,79	n.c. ^{1,4}	0,88	0,84±0,05	0,44	0,41	n.c. ^{1,4}	0,43±0,02	n.c. ⁴	n.c. ^{1,4}	n.c. ^{1,4}	
MCNR/R	10,71	n.c. ⁵	7,64	9,18±1,54	2,98	5,50	n.c. ⁵	4,24±1,26	n.c. ⁵	n.c. ⁵	n.c. ⁵	n.c. ⁵
Σcadeia longa	0,302	0,008	0,376	0,229±0,159	0,424	0,094	0,074	0,197±0,160	0,088	0,037	0,006	0,044±0,034
Σcadeia curta	0,016	< LD	0,017	0,017±0,001	0,015	0,020	0,003	0,018±0,003	0,005	0,003	< LD	0,004±0,001
TAR	19,2	n.c. ⁶	22,8	21,0±1,80	28,7	4,75	24,7	19,4±10,5	17,6	12,3	n.c. ⁶	15,0±2,64
Verão	Setor 01				Setor 02				Setor 03			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
IPC	4,12	3,13	3,83	3,69±0,42	7,80	22,7	4,43	11,7±7,95	16,25	3,33	4,21	7,93±5,89
Prist/fit	1,33	1,33	0,50	1,05±0,39	1,50	1,00	1,50	1,33±0,24	1,00	n.c. ²	1,50	1,25±0,25
Prist/n-C ₁₇	0,57	0,57	0,17	0,44±0,19	0,30	0,17	0,33	0,27±0,07	0,67	0,00	0,38	0,35±0,27
Fit/n-C ₁₈	0,75	1,00	1,00	0,92±0,12	0,67	1,00	0,50	0,72±0,21	0,67	0,33	0,50	0,50±0,14
MCNR/R	2,46	5,17	2,88	3,51±1,19	0,84	3,65	2,21	2,23±1,15	n.c. ⁵	n.c. ⁵	n.c. ⁵	n.c. ⁵
Σcadeia longa	0,293	0,282	0,226	0,267±0,029	0,798	0,151	0,271	0,407±0,281	0,031	0,142	0,203	0,125±0,071
Σcadeia curta	0,012	0,012	0,010	0,011±0,001	0,017	0,009	0,013	0,013±0,003	0,004	0,007	0,012	0,008±0,003
TAR	24,4	23,5	22,6	23,5±0,74	46,9	16,8	20,9	28,2±13,4	7,75	20,3	16,9	15,0±5,30

NOTA - n.c. ¹: PRISTANO < LD; n.c. ²: FITANO < LD; n.c. ³: n-C₁₇ < LD; n.c. ⁴: n-C₁₈ < LD; n.c. ⁵: MCNR NÃO DETECTADA; n.c. ⁶: n-C₁₅, n-C₁₇ e n-C₁₉ < LD

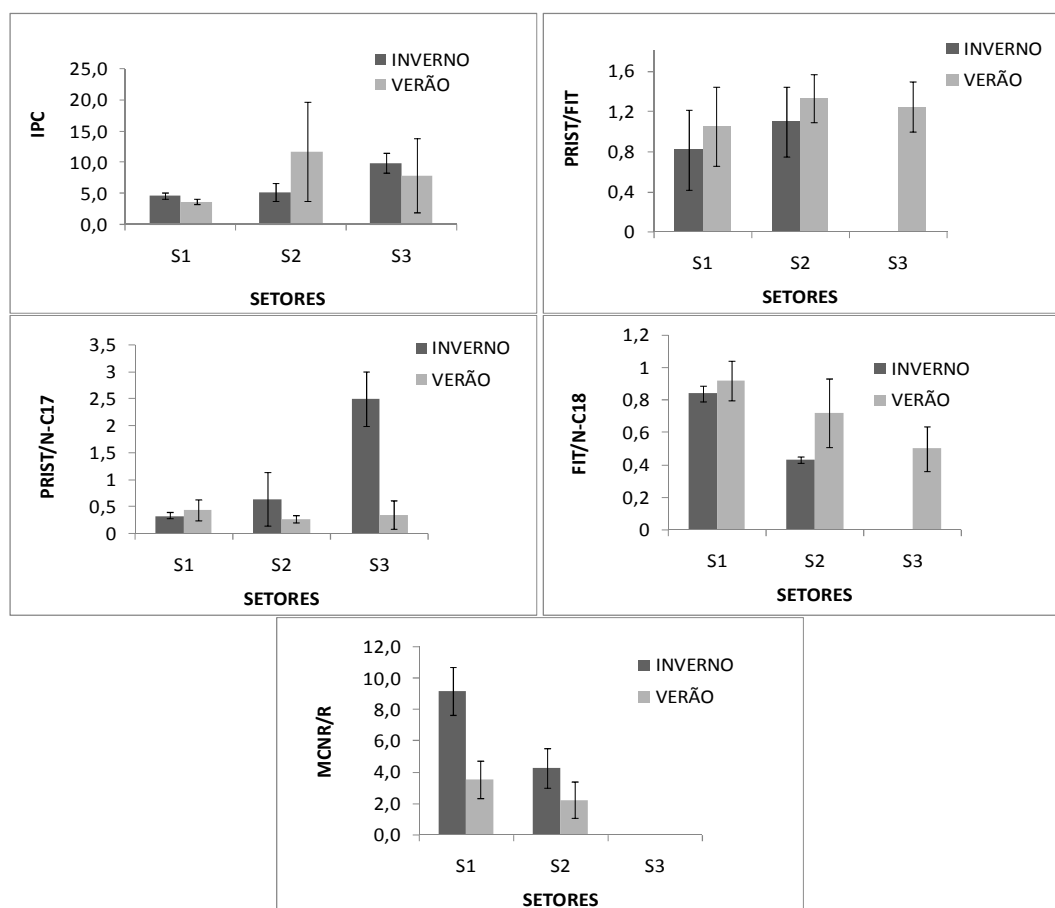


FIGURA 14 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DO VALOR DE IPC, PRISTANO/FITANO, PRISTANO/n-C₁₇, FITANO/n-C₁₈ E MCNR/R NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

Os valores do IPC variaram de 3,37 (S2L3) a 12,2 (S3L1) no inverno e de 3,13 (S1L1) a 22,7 (S2L2) no verão. Os valores do IPC indicam predominância de aportes biogênicos de matéria orgânica, pois foram encontrados valores em torno de 4,00 a 7,00, ou superiores a 7,00, como em S2L2 - Verão. Embora no setor 1 os valores de IPC não atestem a predominância de fontes antrópicas, os valores encontrados não excluem uma possível contaminação por petróleo, no entanto, sugerem uma predominância das fontes biogênicas terrígenas sobre as antrópicas.

A maior diferença temporal pode ser evidenciada no setor 2, onde há influência do aporte de material terrígeno oriundo do rio Guaraguaçu. Portanto, o maior valor encontrado no verão pode ser justificado pelo aumento da descarga fluvial ocasionado pela maior precipitação. As médias dos valores de IPC no setor 3 maiores que 7,00 indicam a menor influência de aportes antropogênicos. Os menores valores no verão, encontrados em S3L2 e S3L3 podem ser associados ao aumento do tráfego de embarcações de passeio, capazes de disponibilizar maiores quantidades de n-alcenos de origem antropogênica.

A razão prist/fit indica presença de contaminação em todos os locais amostrados, pois os valores obtidos variaram de 0,42 a 1,50. A menor média setorial dessa razão foi encontrada no setor 1, no período de inverno. Apesar da maior proximidade desse setor com o porto de Paranaguá, onde se verifica o pico anual de movimentação de cargas no inverno (APPA, 2009), não é possível aferir com segurança a influência das atividades portuárias sobre os valores da razão prist/fit encontrados ali. Os valores de concentração do pristano e do fitano estiveram próximos ao limite de detecção, portanto qualquer conclusão acerca dos valores da razão deve ser analisada com cautela.

Em relação às razões prist/n-C₁₇ e fit/n-C₁₈, a maioria das amostras analisadas apresentou resultados que indicam matéria orgânica recentemente depositada. No entanto, como dito anteriormente, os valores de concentração do pristano e do fitano não permitem uma análise conclusiva dos valores da razão.

Os valores da razão MCNR/R não foram calculados no setor 3, onde a MCNR não foi detectada. Nos demais pontos, os valores máximos da razão foram iguais a 5,17 no verão (S1L2) e 10,71 (S1L1) no inverno. As médias para os setores seguem o gradiente de contaminação existente na região, com valores decrescentes do setor 1 para o setor 3. De acordo com os valores limiares propostos por MAZUREK & SIMONEIT (1984), os pontos S1L1, S1L3 e S2L2 da coleta de inverno e S1L2 da coleta de verão são considerados sujeitos ao aporte antrópico de hidrocarbonetos. Considerando as médias setoriais, os setores 1 e 2 da coleta de inverno estariam sujeitos ao aporte de hidrocarbonetos alifáticos de origem petrogênica. Os maiores valores foram obtidos nas amostras de inverno do setor 1, resultantes da transformação dos resíduos de óleo depositados no verão anterior. No entanto, como faltam evidências para afirmar isto, uma análise conclusiva acerca da origem da MCNR deve ser feita com cautela.

5.2.2. Origem da matéria orgânica através dos hidrocarbonetos alifáticos

Na investigação das fontes naturais de hidrocarbonetos predominantes no Canal da Cotinga foram utilizados os seguintes parâmetros:

- $\Sigma\text{-(n-C}_{15}\text{+n-C}_{17}\text{+n-C}_{19})$: corresponde à soma dos n-alcanos de cadeia curta e ímpar associados com o fito e zooplâncton marinho e algas bentônicas, sendo freqüentemente associados à origem biogênica e marinha (MEYERS, 1993).
- $\Sigma\text{-(n-C}_{27}\text{+n-C}_{29}\text{+n-C}_{31})$: corresponde à soma dos n-alcanos de cadeia longa e

ímpar, presentes nas ceras cuticulares de plantas vasculares, característicos dos aportes biogênicos de origem continental (JENG *et al.*, 2003).

- Razão entre material terrígeno e aquático (TAR): associa os n-alcanos de cadeia ímpar mais longa ($n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}$ - presente em material terrígeno) e n-alcanos de cadeia ímpar mais curta ($n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}$ - origem aquática), de modo que valores maiores que 1.00 podem indicar predominância dos aportes terrígenos sobre os aquáticos (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996)

A variação setorial dos parâmetros descritos acima está ilustrada na figura

15.

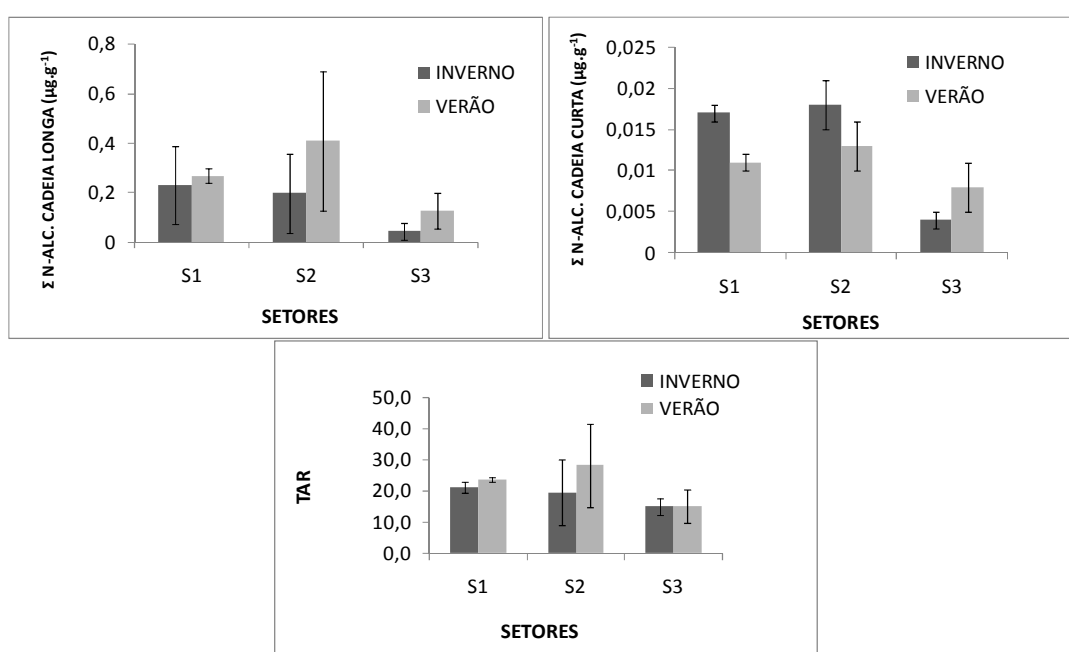


FIGURA 15 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE Σ N-ALCANOS DE CADEIA LONGA, Σ N-ALCANOS DE CADEIA CURTA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) E TAR EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

Os valores de Σ n-alcanos de cadeia longa predominaram sobre os valores de Σ n-alcanos de cadeia curta em todos os locais, indicando predominância das fontes terrígenas de matéria orgânica sobre as fontes marinhas (ZANARDI *et al.*, 1999). Esse fato pode ser corroborado pelos valores do TAR, indicadores de predominância de fontes terrígenas. Onde esse índice pode ser calculado, seu valor variou de 4,75 (S2L2) a 28,7 (S2L1) no inverno e de 7,75 (S3L1) a 46,9 (S2L1) no verão. O maior e o menor valor médio foram obtidos nos setores 2 ($28,2 \pm 2,64$) no verão e 3 ($15,0 \pm 2,64$ no inverno e $15,0 \pm 5,3$ no verão), o que se explica pela proximidade do setor 2 com a desembocadura do rio Guaraguaçu e pela maior

influência marinha no setor 3, que pode ser verificada pelos maiores valores de salinidade (ANEXO 1). Em relação às variações temporais, verificou-se que as maiores médias correspondem ao período de verão. Do mesmo modo que para o IPC, a ocorrência desses valores pode ser atribuída ao maior índice pluviométrico verificado neste período, que favorece o aporte de matéria orgânica de origem continental (LANA *et al.*, 2001).

5.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Neste estudo, foram analisados 47 diferentes HPAs. Destes, 7 apresentam de 2 a 3 anéis, 13 são de massa molecular mais elevada (4 - 6 anéis), 25 apresentam grupos alquil associada à cadeia cíclica (alquil-HPAs) e o reteno e o perileno, de origem natural. A amostra S3L1 da coleta de verão e as amostras S2L1 e S3L1 da coleta de inverno foram descartadas devido a problemas ocorridos durante o processamento das análises.

5.3.1. Avaliação da qualidade sedimentar através de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Para a avaliação do grau de contaminação dos sedimentos por HPAs foram feitas comparações com sedimentos de outras regiões costeiras e estuarinas que sofreram, assim como o entorno da área de estudo, mudanças significativas em seus cenários naturais pela ocupação antrópica. Além disso, foram analisadas as concentrações individuais de diversos compostos em comparação com os valores TEL/PEL (*Threshold Effect Level/Probable Effect Level*) diretriz de qualidade sedimentar. Os parâmetros de avaliação de qualidade de sedimento são descritos abaixo:

- Σ HPAs: corresponde a soma das concentrações dos 45 compostos quantificados e não inclui a concentração do perileno e reteno, visto que estes compostos podem estar associados a fontes naturais. De acordo com valores limiares propostos por NOTAR *et al.* (2001), são considerados contaminados sedimentos com concentrações de Σ HPAs superiores a 500 ng.g⁻¹, enquanto concentrações entre 250 e 500 ng.g⁻¹ indicam um sedimento moderadamente contaminado.
- TEL ("*Threshold Effect Level*") e PEL ("*Probable Effect Level*"): por este

critério foram definidos o TEL, que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e o PEL, que é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica (MACDONALD *et al.*, 1996).

Os compostos simultaneamente analisados neste trabalho e abrangidos pela diretriz de qualidade sedimentar citada acima são: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno dibenzo (a,h) antraceno. Todos esse compostos estão incluídos na lista de poluentes prioritários da US Environmental Protection Agency (EPA) devido à elevada toxicidade ambiental.

Os valores de todos os compostos analisados em comparação com os níveis TEL/PEL estão detalhados nas tabelas 08 e 09. As variações setoriais e temporais do valor de Σ HPAs estão ilustradas na figura 16

TABELA 08 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS HPAs (EM ng.g^{-1}) ANALISADOS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM OS VALORES ORIENTADORES BASEADOS NO TEL E PEL NAS AMOSTRAS DE AGOSTO/2008 (INVERNO)

Inverno	Setor 01				SETOR 02			SETOR 03			TEL	PEL
	L1	L2	L3	Média	L2	L3	Média	L2	L3	Média		
HPAs (2-3 anéis)												
Naftaleno	10,6	29,5	7,23	15,8±9,81	6,78	2,95	4,87±1,92	6,77	< LD		34,57	390,64
Bifenil	0,77	1,45	0,58	0,93±0,37	0,93	0,51	0,72±0,21	< LD	< LD			
Acenaftileno	1,15	2,13	0,87	1,38±0,54	0,83	0		< LD	< LD		5,87	127,87
Acenafteno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		6,71	88,9
Fluoreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		21,17	144,35
Fenantreno	1,45	2,51	0,72	1,56±0,73	0,84	0,86	0,85±0,01	0,99	< LD		86,68	543,53
Antraceno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		46,85	245
HPAs (4-6 anéis)												
Fluoranteno	3,96	0,89	0,75	1,87±1,48	0,52	< LD		< LD	< LD		112,82	1493,54
Pireno	3,17	< LD	0,66	1,92±1,26	< LD	< LD		< LD	< LD		152,66	1397,6
benzo(c)fenantreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
benzo(a)antraceno	1,81	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		74,83	692,53
Criseno	1,9	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		107,77	845,98
benzo(b)fluoranteno	1,56	< LD	0,73	1,15±0,42	0,57	0,75		< LD	< LD			
benzo(j+ k)fluoranteno	1,63	< LD	0,65	1,14±0,49	0,51	0,62	0,66±0,09	< LD	< LD			
benzo(e)pireno	1,23	< LD	< LD		< LD	< LD	0,57±0,06	< LD	< LD			
benzo(a)pireno	1,38	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		88,81	763,22
indeno [1,2,3-c,d]pireno	1,51	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD		6,22	134,61
benzo(b)criseno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
benzo(g,h,i)perileno	1,32	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			

TABELA 08 - CONTINUAÇÃO

Alquil HPAs												
Σ -C1-naftaleno	0,63	0,79	0,59	0,67±0,09	0,51	< LD		< LD	< LD			
Σ -C2-naftaleno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
Σ -C3-naftaleno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
Σ -C ₁ -fenantreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
(> 3 anéis)	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		< LD	< LD			
OUTROS					< LD	< LD						
Reteno	0,66	< LD	0,61	0,64±0,03	< LD	< LD		< LD	< LD			
Perileno	1,9	< LD	1,8	1,85±0,05	1,75	1,69	1,72±0,03	0,63	0,53	0,58±0,05		
ΣHPAs¹	25,42	35,03	10,23		8,97	3,81		7,76	< LD		1684,06	16770,4
ΣHPAs²	34,0	37,3	12,8	28,0±10,9	11,5	5,69	8,59±2,90	7,76	< LD			

NOTA - COMPOSTOS EM NEGRITO ABRANGIDOS PELA DIRETRIZ TEL/PEL; < LD: ABAIXO DE LIMITE DE DETECÇÃO (0,5 ng.g⁻¹), 1: CONSIDERANDO OS COMPOSTOS CONTEMPLADOS PELA DIRETRIZ TEL/PEL; 2: CONSIDERANDO TODOS OS COMPOSTOS ANALISADOS NESTE ESTUDO

TABELA 09 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS HPAs (EM ng.g^{-1}) ANALISADOS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM OS VALORES ORIENTADORES BASEADOS NO TEL E PEL NAS AMOSTRAS DE MARÇO/2009 (VERÃO)

VERÃO	Setor 01				SETOR 02				SETOR 03			TEL	PEL
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L2	L3	Média		
HPAs (2-3 anéis)													
Naftaleno	8,96	8,43	8,78	8,72±0,22	10,7	20,4	1,21	10,8±7,83	10,6	5,90	8,25±2,35	34,57	390,64
Bifenil	0,89	0,88	0,90	0,89±0,01	1,19	1,61	< LD	1,40±0,21	0,99	0,60	0,80±0,20		
Acenaftileno	1,22	1,08	1,24	1,18±0,07	1,33	1,90	< LD	1,62±0,29	1,39	< LD		5,87	127,87
Acenafteno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		6,71	88,9
Fluoreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		21,17	144,35
Fenantreno	1,44	1,75	1,27	1,49±0,20	2,34	1,45	0,90	1,56±0,59	1,22	0,74	0,98±0,24	86,68	543,53
Antraceno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		46,85	245
HPAs (4-6 anéis)													
Fluoranteno	0,82	1,24	0,58	0,88±0,27	1,54	0,57	0,68	0,93±0,43	< LD	< LD		112,82	1493,54
Pireno	0,61	0,73	0,43	0,59±0,12	1,08	0,50	< LD	0,79±0,29	< LD	< LD		152,66	1397,6
benzo(c)fenantreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD			
benzo(a)antraceno	0,54	0,63	< LD	0,59±0,05	1,52	< LD	< LD		< LD	< LD		74,83	692,53
Criseno	0,70	0,56	< LD	0,63±0,07	1,04	< LD	0,52	0,78±0,26	< LD	< LD		107,77	845,98
benzo(b)fluoranteno	2,06	1,15	0,80	1,34±0,53	2,21	2,80	1,18	2,06±0,67	0,69	0,89	0,79±0,10		
benzo(j+ k)fluoranteno	1,89	0,99	0,68	1,19±0,51	1,96	2,40	1,06	1,81±0,56	0,61	0,73	0,67±0,06		
benzo(e)pireno	0,72	0,50	< LD	0,61±0,11	0,81	< LD	0,50	0,66±0,16	< LD	< LD			
benzo(a)pireno	< LD	< LD	< LD		0,61	< LD	< LD	0,61±0,00	< LD	< LD		88,81	763,22
indeno [1.2.3-c.d]pireno	1,52	0,68	0,51	0,90±0,44	1,31	1,95	0,80	1,35±0,47	0,64	0,58	0,61±0,03		
dibenzo(a.h)antraceno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD		6,22	134,61
benzo(b)criseno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD			
benzo(g.h.i)perileno	1,21	0,70	0,52	0,81±0,29	3,49	4,71	0,95	3,05±1,57	0,72	0,56	0,64±0,08		

TABELA 09 - CONTINUAÇÃO

Alquil HPAs													
Σ-C1-naftaleno	1,53	1,74	1,79	1,69±0,11	2,49	2,08	0,82	1,80±0,71	1,27	1,42	1,35±0,07		
Σ-C2-naftaleno	6,23	7,88	7,65	7,25±0,73	17,9	5,94	3,91	9,25±6,18	0,60	5,27	2,94±2,34		
Σ-C3-naftaleno	< LD	1,96	0,67	1,32±0,65	5,66	1,56	< LD	3,61±2,05	< LD	< LD			
Σ-C1-fenantreno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD			
(> 3 anéis)	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD			
OUTROS													
Reteno	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD		< LD	< LD			
Perileno	10,1	1,90	1,84	4,61±3,88	5,40	2,02	3,16	3,53±1,40	2,12	4,15	3,14±1,02		
ΣHPAs¹	14,29	14,42	12,3		20,16	24,82	3,31		13,21	6,64		1684,06	16770,4
ΣHPAs²	30,3	30,9	25,8	29,0±2,27	57,2	47,9	12,5	39,2±19,2	18,7	16,7	17,7±1,02		

NOTA - COMPOSTOS EM NEGRITO ABRANGIDOS PELA DIRETRIZ TEL/PEL; < LD: ABAIXO DE LIMITE DE DETECÇÃO (0,5 ng.g⁻¹), 1: CONSIDERANDO OS COMPOSTOS CONTEMPLADOS PELA DIRETRIZ TEL/PEL; 2: CONSIDERANDO TODOS OS COMPOSTOS ANALISADOS NESTE ESTUDO

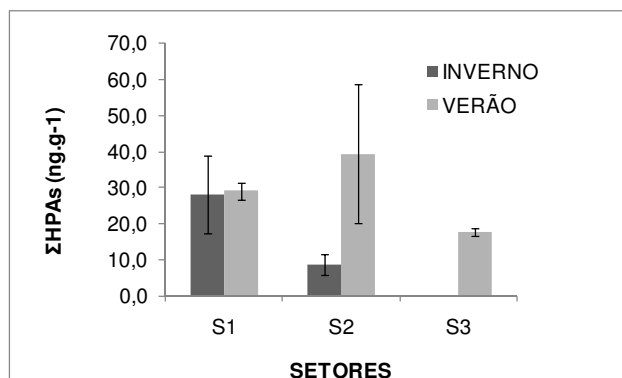


FIGURA 16 - MÉDIAS SETORIAIS DOS VALORES DE ΣHPAs (\pm DESVIO PADRÃO) NOS SEDIMENTOS DO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

Os valores de ΣHPAs para as amostras de inverno variaram de $< \text{LD}$ a $37,3 \text{ ng.g}^{-1}$ (S1L2). Nas amostras de verão, as concentrações desses compostos variaram de $12,5$ (S2L3) a $57,2 \text{ ng.g}^{-1}$ (S2L1-verão).

A maior média setorial corresponde ao setor 2 ($39,2 \pm 19,2 \text{ ng.g}^{-1}$), portanto, para os HPAs o gradiente de contaminação não é tão evidente quanto aquele apresentado para os hidrocarbonetos alifáticos.

Os valores de ΣHPAs em comparação com outras regiões estuarinas e costeiras do Brasil são apresentados na tabela 10.

TABELA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE ΣHPAs (EM ng.g^{-1}) OBTIDA NO PRESENTE ESTUDO E EM DEMAIS REGIÕES COSTEIRAS DO BRASIL

Localização	ΣHPAs (ng.g^{-1})	ΣHPAs ¹ (ng.g^{-1})	Referência
Paranaguá, PR	26,33 → 406,76	$< \text{LD} \rightarrow 7,13$	FROEHNER <i>et al.</i> (2010)
Santos, SP	79,6 → 15.389,1	$< \text{LD} \rightarrow 22,14$	MEDEIROS & BÍCEGO (2004)
Lagoa dos Patos, RS	37,7 → 11.779,9	$< \text{LD} \rightarrow 37,25$	MEDEIROS <i>et al.</i> (2005)
Baía de Todos os Santos, BA	8 → 4.163	$< \text{LD} \rightarrow 29,44$	VENTURINI & TOMMASI (2004)

NOTA: ΣHPAs¹: NÍVEIS MÍNIMOS E MÁXIMOS DO SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS DO PRESENTE ESTUDO SIMULTANEAMENTE ANALISADOS NOS DEMAIS ESTUDOS DA COMPARAÇÃO

Os valores máximos do somatório de compostos analisados no presente estudo e simultaneamente analisados nos demais estudos estão bem abaixo destes. No estuário de Santos, por exemplo, onde aportam diversos efluentes industriais, MEDEIROS E BÍCEGO (2004) encontraram um valor máximo de ΣHPAs

igual a 15.386,1 ng.g⁻¹. FROEHNER *et al.* (2010), em um estudo sobre os níveis e toxicidade dos HPAs em diversos pontos do CEP, encontraram um valor máximo igual a 406,76 ng.g⁻¹, sendo que os maiores valores foram reportados em sedimentos com alto conteúdo de carbono orgânico. Em um estudo realizado na Lagoa dos Patos por MEDEIROS *et al.* (2005), um valor máximo de 11.779,9 ng.g⁻¹ foi encontrado em uma amostra coletada próxima a um ponto de distribuição de petróleo.

Os valores obtidos no presente estudo estão mais próximos dos valores mínimos registrados nessas demais regiões costeiras. Em geral, os pontos onde foram registrados esses valores mínimos são caracterizados como áreas de baixo impacto antrópico e/ou com sedimentos classificados como areia e/ou baixo teor de carbono orgânico, que dificultam o acúmulo desses compostos.

De acordo com os valores limiares propostos por NOTAR *et al.* (2001) os sedimentos do sub-estuário do Canal da Cotinga não são considerados contaminados por HPAs e de acordo com a diretriz de qualidade sedimentar adotada, nenhum dos pontos apresentou níveis críticos de qualquer composto isolado ou de ΣHPAs acima do TEL.

5.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: investigação das fontes

Na avaliação das principais fontes dos HPAs analisados, foram utilizados diferentes parâmetros de avaliação envolvendo as concentrações de grupos de compostos. Os parâmetros calculados são descritos a seguir:

- ΣAlquil-HPAs: indica a soma das concentrações de HPAs que apresentam grupos alquil (como dimetil e trimetilnaftalenos, metilfenantrenos, metilpireno e metilfluoranteno) ligados à cadeia aromática. Corresponde a 25 compostos, dentre os 47 HPAs analisados: 2-metilnaftaleno; 1-metilnaftaleno; 2-etil-naftaleno; 1-etil-naftaleno; (2,6+2,7) dimetilnaftaleno; (1,3+1,7)-dimetilnaftaleno; 1,6-dimetilnaftaleno; (1,4+2,3)-dimetilnaftaleno; 1,5-dimetilnaftaleno; 1,2-dimetilnaftaleno; 1,6,7-trimetilnaftaleno; 1,4,6-trimetilnaftaleno; 2,3,6-trimetilnaftaleno; 1,5,7-trimetilnaftaleno; 2,3,5-trimetilnaftaleno; 3,4,5 trimetilnaftaleno; 1,3,7 trimetilnaftaleno; 1,4,5-trimetilnaftaleno; 9-metilfenantreno; 2-metilfenantreno; 3-metilfenantreno; 4-metilfenantreno; 1-metilfenantreno; metilfluoranteno e metilpireno. A maioria dos tipos de petróleo e seus derivados apresentam altas concentrações de HPAs alquilados, desta forma estes compostos são utilizados como

indicadores da introdução de combustíveis fósseis, no entanto, menos frequentemente, também podem estar associados a processos de queima envolvendo carvão e biomassa vegetal (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002).

- Σ HPAs (2 - 3 anéis): consiste na soma das concentrações dos HPAs de menor massa molecular não-substituídos, contendo de 2 a 3 anéis aromáticos. Corresponde a 7 compostos, dentre os 47 HPAs analisados (tabelas 8 e 9). Estes compostos mais leves são encontrados no petróleo e derivados, em maiores quantidades do que os HPAs com mais de 3 anéis, sendo associados à introdução de combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 1999). Entretanto, também podem estar associados a processos de combustão (YUNKER & MACDONALD, 2003).
- Σ HPAs (4 - 6 anéis): corresponde a soma dos HPAs de maior massa molecular, com exceção do perileno e do reteno que podem estar associados a fontes naturais. Compreende 13 compostos, dentre os 47 PAHs analisados (tabelas 8 e 9). São associados prioritariamente com a queima de combustíveis fósseis e processos diversos de combustão quando há evidências destes eventos (NEFF, 1979; YUNKER *et al.*, 2002).
- LMW/HMW (*Low Molecular Weight/ High Molecular Weight*): corresponde à razão entre Σ HPAs (2 - 3 anéis) não substituídos e Σ HPAs (4 - 6 anéis). A predominância de fontes pirogênicas, como partículas derivadas da combustão presente em particulados atmosféricos urbanos, resulta em valores da razão LMW/HMW menores que 1,00. A predominância de fontes petrogênicas, como óleo combustível, resulta em valores dessa razão maiores que 1,00 (LIU *et al.*, 2008).
- % perileno: indica a porcentagem da concentração de perileno em relação ao total de PAHs não-substituídos, sendo que valores superiores a 10 % sugerem origem natural deste composto (COLOMBO *et al.*, 1989).

Diversas razões entre isômeros têm sido propostas para a avaliação das fontes de HPAs. Isômeros com uma grande diferença entre seus calores de formação (ΔH_f), como por exemplo, os isômeros 276 ($\Delta H_f = 33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e os isômeros 202 ($\Delta H_f = 24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$), podem ser mais facilmente distinguidos com relação a sua origem, pois apresentam uma ampla diferença com relação à estabilidade individual entre compostos. Deste modo, razões envolvendo os isômeros termodinamicamente mais estáveis (isômeros “termodinâmicos”) e os

isômeros termodinamicamente menos estáveis (isômeros “cinéticos”) podem indicar a predominância de introduções de origem petrogênica e/ou pirolítica (YUNKER *et al.*, 2002).

As razões entre isômeros utilizadas para identificar as fontes de HPAs neste trabalho foram:

- FI/ Σ -202: corresponde à razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (ou seja, fluoranteno e pireno). Pireno é menos estável termodinamicamente do que fluoranteno. Valores menores que 0,50 podem ser encontrados em amostras de petróleo e derivados, assim como na combustão de gasolina, diesel, petróleo bruto e emissões provenientes de carros e caminhões. Valores superiores a 0,50 são associados a processos de combustão de querosene, de biomassa vegetal e diversos tipos de carvão (YUNKER *et al.*, 2002). Segundo LAZZARI *et al.* (2000) o fluoranteno e o pireno são os HPAs predominantes em efluentes de esgoto. MEDEIROS & BÍCEGO (2004) e MARTINS *et al.* (2010) encontraram, respectivamente, valores dessa razão iguais a 0,58 em sedimentos localizados próximo a uma saída de esgoto em Santos e entre 0,58 e 0,71 em sedimentos coletados próximo à saída de esgoto da estação Comandante Ferraz, na Antártica. Deste modo, pode-se dizer que valores da razão FI/ Σ -202 em torno 0,5 indicam sedimentos sujeitos a elevados aportes de esgoto.
- razão BaA/ Σ -228: esta razão associa a concentração do benzo(a)antraceno com a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (ou seja, benzo(a)antraceno e criseno). Benzo(a)antraceno é termodinamicamente mais estável do que criseno. Deste modo, valores desta razão menores que 0,20 são associados a fontes petrogênicas, valores superiores a 0,35 são indicativos de queima de biomassa vegetal, petróleo e derivados. Valores intermediários não são conclusivos, sendo necessária a utilização de outras razões (YUNKER *et al.*, 2002).
- Ind/ Σ -276: corresponde a razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (ou seja, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno). Benzo(g,h,i)perileno é menos estável termodinamicamente do que seu respectivo isômero. Para esta razão, os valores inferiores a 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas (petróleo bruto e diferentes tipos de óleos derivados). A combustão de gasolina, querosene, diesel e óleos crus geram valores desta razão entre 0,20 e 0,50, enquanto

valores superiores a 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão. Similarmente à razão $FI/\Sigma-202$, valores de $Ind/\Sigma-276$ entre 0,53 e 0,64 foram encontrados em amostras de sedimentos sujeitas a um significativo aporte de efluentes de esgoto (MARTINS *et al.*, 2010), deste modo, valores em torno de 0,5 indicam fontes de HPAs associadas ao esgoto.

Os resultados com os valores dos parâmetros descritos acima para as 15 amostras estão detalhados na tabela 11. Os gráficos dos resultados das médias setoriais nas duas campanhas amostrais são apresentados em seguida, na figura 17.

TABELA 11 - VALORES DOS PARÂMETROS INDICADORES DAS FONTES PREDOMINANTES DE HPAs NOS 3 SETORES ESTUDADOS NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS

INVERNO	Setor 01				SETOR 02				SETOR 03		
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L2	L3	Média
Alquil HPAs*	0,63	0,79	0,59	0,67±0,09		0,51	< LD		< LD	< LD	
HPAs (2-3 anéis)*	13,9	35,6	9,40	19,6±11,4		9,4	4,32	6,85±2,53	7,76	< LD	
HPAs (4-6 anéis)*	19,5	0,89	2,79	7,72±8,35		1,6	1,37	1,49±0,12	< LD	< LD	
LMW/HMW	0,71	40,00	3,37	14,69±17,93		5,87	3,15	4,51±1,36	n.c. ⁹	n.c. ^{9,10}	
%perileno	5,38	n.c. ^a	12,9	9,13±3,74		13,7	22,9	18,3±4,58	7,51	100,0	53,8±46,2
FI/Σ-202	0,56	nc ⁴	0,53	0,54±0,01		n.c. ⁴	n.c. ^{3,4}		n.c. ^{3,4}	n.c. ^{3,4}	
BaA/Σ-228	0,49	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}			n.c. ^{5,6}	n.c. ^{5,6}		n.c. ^{5,6}	n.c. ^{5,6}	
Ind/Σ-276	0,53	n.c. ^{7,8}	n.c. ^{7,8}			n.c. ^{7,8}	n.c. ^{7,8}		n.c. ^{7,8}	n.c. ^{7,8}	
VERÃO	Setor 01				SETOR 02				SETOR 03		
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L2	L3	Média
Alquil HPAs*	7,76	11,6	10,1	9,82±1,57	26,1	9,58	4,73	13,5±9,13	1,87	6,69	4,28±2,41
HPAs (2-3 anéis)*	12,5	12,1	12,2	12,3±0,16	15,6	25,4	2,11	14,3±9,53	14,2	7,24	10,7±3,48
HPAs (4-6 anéis)*	10,1	7,18	3,52	6,92±2,68	15,6	12,9	5,69	11,4±4,18	2,66	2,76	2,71±0,05
LMW/HMW	1,24	1,69	3,47	2,13±0,96	1	1,97	0,37	1,1±0,66	5,34	2,62	4,0±1,36
%perileno	30,9	8,95	10,5	16,8±10,0	14,8	5,01	28,8		11,2	29,3	20,2±9,08
FI/Σ-202	0,57	0,63	0,57	0,59±0,03	0,59	0,53	n.c. ³	0,56±0,03	n.c. ^{3,4}	n.c. ^{3,4}	
BaA/Σ-228	0,44	0,53	n.c. ^{4,5}	0,48±0,05	0,59	n.c. ^{4,5}	n.c. ⁴		n.c. ^{5,6}	n.c. ^{5,6}	
Ind/Σ-276	0,56	0,49	0,50	0,51±0,03	0,27	0,29	0,46	0,34±0,08	0,47	0,51	0,49±0,02

NOTA: <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO (0,5 ng.g⁻¹); * EM ng.g⁻¹; nc^a : PERILENO < LD; n.c.¹ : ANTRACENO < LD; n.c.² : FENANTRENO < LD; n.c.³ : FLUORANTENO < LD; n.c.⁴ : PIRENO < LD; n.c.⁵ : BENZO(a)ANTRACENO < LD; n.c.⁶ : CRISENO < LD; n.c.⁷:INDENO(1,2,3-c,d)PIRENO < LD; nc⁸ : BENZO(ghi)PERILENO < LD; nc⁹ : (2-3 ANÉIS) < LD; nc¹⁰ : (4-6 ANÉIS) < LD

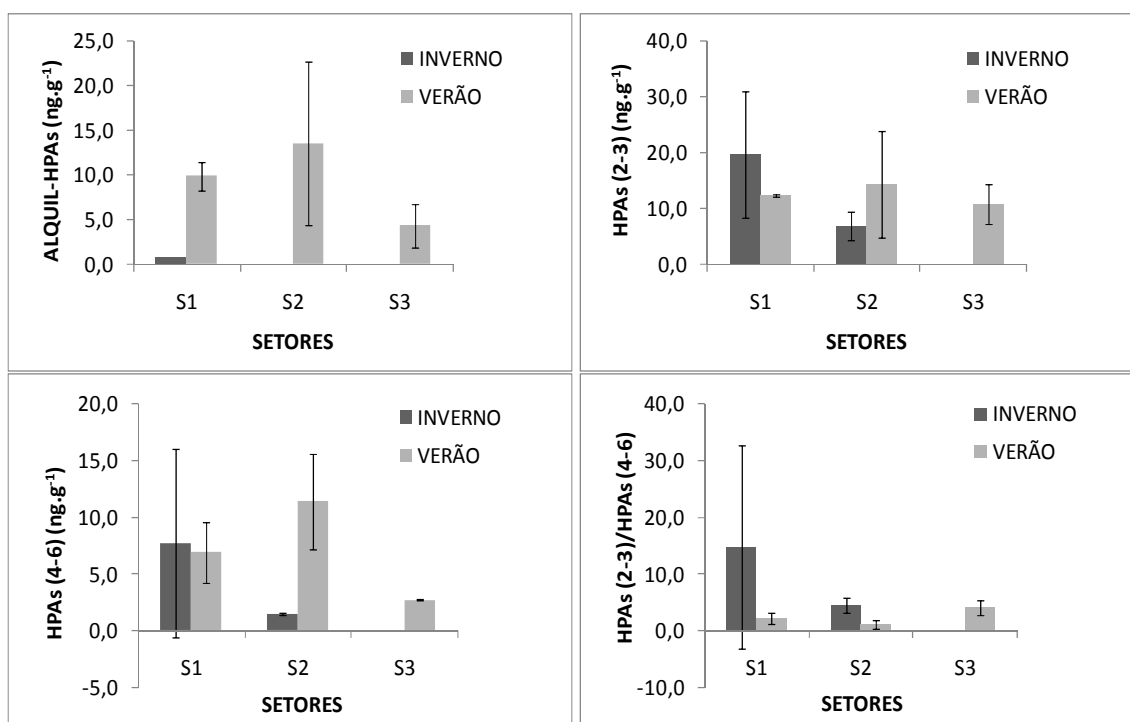


FIGURA 17 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DAS CLASSES DE HPAs ANALISADAS NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO DE 2008 (INVERNO) E MARÇO DE 2009 (VERÃO)

As concentrações de Σ Alquil-HPAs variaram de $< LD$ (setor 3) a $0,79 \text{ ng.g}^{-1}$ (S1L2) nas amostras de inverno. Nas amostras de verão, as concentrações variaram de $1,87$ (S3L1) a $26,1 \text{ ng.g}^{-1}$ (S2L1). Nas amostras de inverno quase não foi detectada a presença desta classe de HPAs, enquanto nas amostras de verão estes compostos foram detectados em todas as amostras. As maiores concentrações de MCNR ocorreram no inverno, deste modo, a expectativa era de que os HPAs alquilados acompanhassem essa tendência, no entanto, a queima de carvão e biomassa vegetal (troncos, galhos, vegetação rasteira) também constitui uma fonte de alquil-PAHs (YUNKER & MACDONALD, 2003). Portanto, a origem dos HPAs deve ser investigada com a utilização de outros parâmetros.

A razão entre os HPAs de menor massa molecular não substituídos e maior massa molecular (LMW/HMW) não pode ser calculada nas amostras S3L2 e S3L3 de inverno, pois as concentrações de HPAs (2 - 3 anéis) e HPAs (4 - 6 anéis), respectivamente, estiveram abaixo do limite de detecção do método. Nas demais amostras, essa razão variou entre $0,71$ (S1L1) e $40,0$ (S1L2) no inverno e $0,37$ (S2L3) e $5,34$ (S3L2) no verão. Com exceção de S1L1-inverno e S2L3-verão, os valores desta razão calculados foram maiores que $1,00$ em todos os locais, indicando a predominância de fontes petrogênicas. Na campanha amostral de inverno, foram detectados valores decrescentes do setor 1 para o setor 3. Na campanha de verão, a maior e a menor média equivalem às amostras

dos setores 3 e 2, respectivamente. A predominância de HPAs (2 - 3 anéis) geralmente indica fontes petrogênicas, no entanto, também pode ser associada a fontes pirolíticas (YUNKER & MACDONALD, 2003).

Os valores de porcentagem de perileno que indicam origem antrópica deste composto, ou seja, menor que 10%, foram encontrados apenas nas amostras S1L1-inverno, S3L2-inverno e S1L2-verão. No entanto, os valores médios indicam origem natural em todos os setores, com exceção do setor 1 (inverno). As maiores médias foram detectadas no setor 3 (inverno), indicando predominância de origem diagenética deste composto. No setor 1, onde se verifica maior influência de atividades antrópicas, o menor valor desta porcentagem indica maior influência de fontes antrópicas para este composto. Os valores de concentração foram maiores no verão, em função da maior ocorrência de chuvas, e decrescentes do setor 1 para o setor 3, de acordo com o suposto gradiente de contaminação. A figura 18 mostra as médias para os setores dos valores de porcentagem desse composto em relação aos demais HPAs e dos valores de concentração.

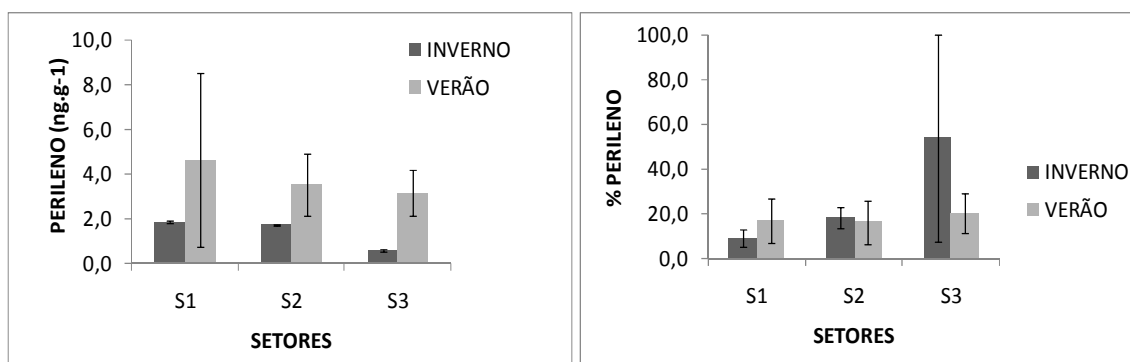


FIGURA 18 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DE PORCENTAGEM DE PERILENO EM RELAÇÃO HPAs NÃO SUBSTITUÍDOS E DE CONCENTRAÇÃO DE PERILENO (EM ng.g^{-1}) NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO DE 2008 (INVERNO) E MARÇO DE 2009 (VERÃO)

A investigação das fontes de HPAs através de razões entre isômeros indicou predominância de fontes pirolíticas e/ou associadas ao aporte de esgotos. A figura 19 ilustra os valores das razões calculadas e a indicação dos valores limiares para a identificação da origem.

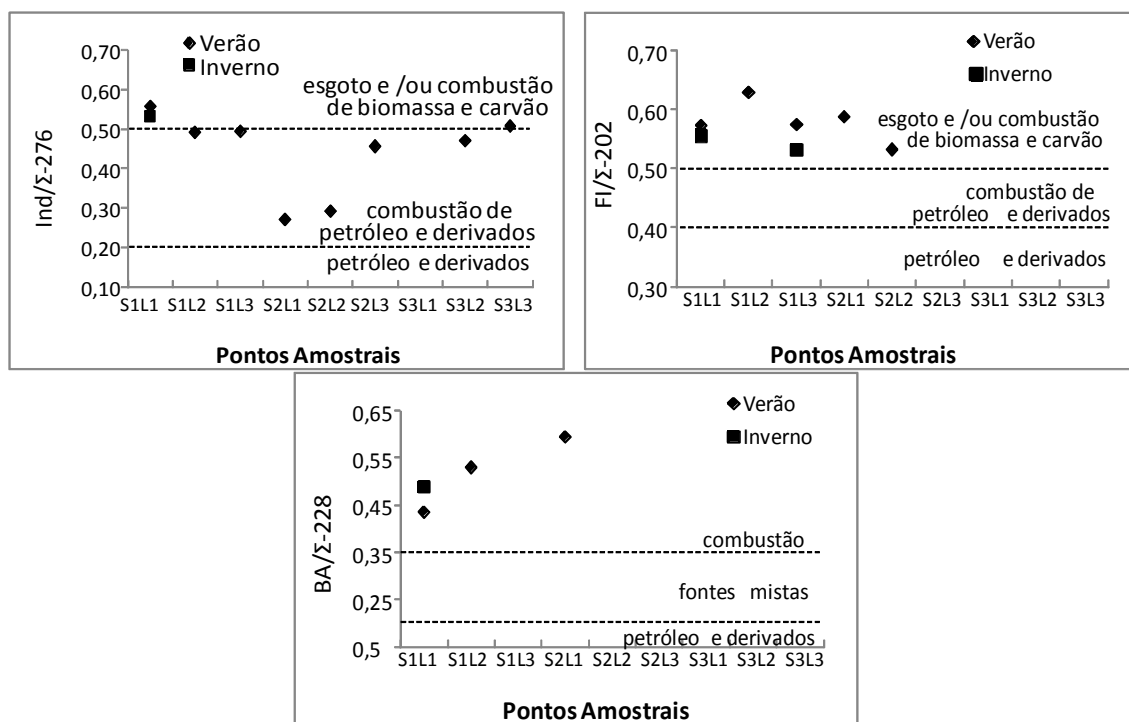


FIGURA 19 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE FLUORANTENO E A SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 202 (OU SEJA, FLUORANTENO E PIRENO); BENZO(a)ANTRACENO E A SOMA DAS CONCENTRAÇÕES DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 228 (OU SEJA, BENZO(a)ANTRACENO E CRISENO) E INDENO[1,2,3-c,d]PIRENO E A SOMA DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 276 (OU SEJA, INDENO[1,2,3-c,d]PIRENO E BENZO(g,h,i)PERILENO)

Nas amostras de inverno, o fluoranteno e o pireno foram detectados simultaneamente apenas nos locais 1 e 3 do setor 1. Nas amostras de verão, estes compostos foram detectados simultaneamente em todas as amostras do setor 1 e em S2L1, sendo que os valores indicam que os HPAs ali depositados são oriundos de processos de queima de biomassa ou carvão e/ou aporte de esgotos.

O benzo(a)antraceno e o criseno foram concomitantemente detectados nas amostras S1L1-inverno, S1L1, S1L2 e S2L1 de verão. Todos os valores calculados são indicativos de predominância de fontes pirolíticas. O indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno foram simultaneamente detectados nas amostras S1L1-inverno, e em todas as amostras de verão, indicando que os HPAs em S1L1 são originados por processos de combustão de biomassa e/ou pelo aporte de esgotos. Nas demais amostras, os HPAs são oriundos da queima de combustíveis fósseis.

Com exceção das amostras S1L1 e S1L2 de verão, em que o valor da razão indica queima de biomassa, todas as amostras possuem HPAs predominantemente originados por combustão de derivados de petróleo. Como visto anteriormente, os valores da razão

LMW/HMW indicam origem petrogênica dos HPAs, no entanto, as razões discutidas acima reportaram predominância de fontes pirolíticas. Como dito anteriormente, os HPAs de baixa massa molecular podem ter origem pirolítica ou petrogênica, deste modo, o uso da razão LMW/HMW pode ter interpretação dúbia. As razões entre isômeros indicaram predominância de fontes pirolíticas e/ou associadas ao esgoto. Conclui-se, portanto, que essas são as principais fontes de HPAs no canal da Cotinga.

As variações setoriais e temporais de HPAs indicaram maiores valores desses compostos no setor 2, no período de verão. Verificou-se a predominância de fontes de HPAs não petrogênicas (pirolíticas e/ou associadas ao esgoto). A remobilização através da deposição atmosférica ou escoamento superficial das partículas contendo HPAs é favorecida nos períodos chuvosos. Este fenômeno pode justificar a ocorrência dos maiores valores de Σ HPAs em março/2009, período de maior precipitação, uma vez que, considerando as fontes predominantes, estas são as principais vias de entrada de HPAs no canal da Cotinga. O setor 2 é influenciado pela foz do rio Guaraguaçu. Às margens desse rio não se verifica ocupação urbana densa, excetuando-se diversas vilas de pescadores (AAT, 2009) que lançam seus esgotos sem tratamento no rio e podem contribuir com HPAs originados pela queima de biomassa vegetal e HPAs liberados junto com os resíduos do esgoto.

Como dito anteriormente, as variações temporais e setoriais verificadas para os HPAs e para os hidrocarbonetos alifáticos foram diferentes, supondo-se, portanto, contribuição de fontes distintas para esses compostos. A presença de MCNR nos setores 1 e 2 durante a amostragem de inverno é um indicativo de contribuição petrogênica, no entanto, as maiores concentrações de alquil-HPAs foram encontradas no setor 2, no período de verão. Esses compostos também são originados pela queima de carvão e biomassa vegetal, quando há evidências desses processos (YUNKER *et al.*, 2002). As razões entre isômeros verificadas não indicam contribuições petrogênicas de HPAs, portanto, a queima de biomassa e/ou carvão pode ter predominado sobre as demais fontes para os alquil-HPAs depositados nos sedimentos do canal da Cotinga.

5.4. ESTERÓIDES

5.4.1. Esteróides fecais

Na avaliação da contaminação fecal foram utilizados os níveis dos esteróides fecais, coprostanol e epicoprostanol e a cetona coprostanona. Na tabela 12 são apresentados os valores de concentração desses compostos em todas as amostras analisadas. A figura 20 ilustra as variações setoriais e temporais desses compostos no Canal da Cotinga.

TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS COPROSTANOL E, EPICOPROSTANOL, E CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

INVERNO	Setor 01				Setor 02				Setor 03			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
coprostanol	0,66	0,04	1,04	0,58±0,41	0,13	0,02	0,09	0,08±0,05	0,01	< LD	< LD	
epicoprostanol	< LD	0,01	0,07	0,04±0,03	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
coprostanona	0,13	0,01	0,09	0,08±0,05	0,07	0,02	0,07	0,05±0,02	0,03	< LD	0,02	0,03±0,01
VERÃO	Setor 01				Setor 02				Setor 03			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
coprostanol	0,42	1,69	0,62	0,91±0,56	0,14	0,08	0,10	0,11±0,02	0,05	0,08	0,01	0,05±0,03
epicoprostanol	0,02	0,10	0,03	0,05±0,04	< LD	< LD	< LD		< LD	< LD	< LD	
coprostanona	0,22	0,36	0,26	0,28±0,06	0,13	0,12	< LD	0,13±0,01	0,03	0,10	0,04	0,06±0,03

NOTA - < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$)

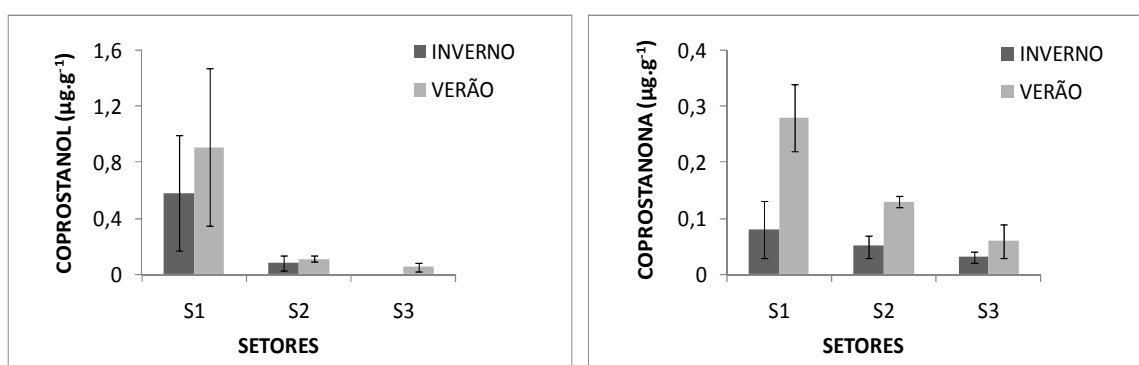


FIGURA 20 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DAS CONCENTRAÇÕES DO ESTEROL FECAL COPROSTANOL E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

O nível de coprostanol tem sido largamente utilizado como indicador de matéria orgânica de origem fecal em ambientes aquáticos, uma vez que esse composto ocorre em

grandes quantidades em fezes humanas, correspondendo de 40 a 60% dos esteróis fecais totais excretados nos dejetos humanos (MARTINS *et al.*, 2008).

Pode-se dizer que a variação na concentração de coprostanol ao longo dos setores acompanhou o gradiente de contaminação verificado na região. No setor 1 foram encontrados os maiores valores de coprostanol: $1,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L2-verão) e $1,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ (S1L3-inverno) e no setor 3 foram encontrados valores próximos ou abaixo do limite de detecção.

Em relação às variações temporais, os maiores valores médios para os setores foram obtidos nas amostras do período de verão, época em que se verifica na região um considerável aumento populacional e, portanto, aumento do aporte de efluentes domésticos. Além disso, durante essa estação aumenta o escoamento superficial em função do aumento da incidência de chuvas, que promove a mobilização dos resíduos de esgoto de áreas não abrangidas pelo sistema de coleta.

Em geral, a presença de concentrações superiores a $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$ e a proximidade com uma fonte potencial são suficientes para uma avaliação preliminar sobre contaminação por esgoto nos sedimentos (GONZALES-OREJA & SAIZ-SALINAS, 1998). Desse modo, as amostras correspondentes aos locais S1L1 e S1L3 de inverno e S1L2 e S1L3 do período de verão são consideradas contaminadas.

Os níveis de coprostanol encontrados nos sedimentos do Canal da Cotinga são menores que os valores encontrados na região da Baía de Guanabara, RJ, onde se situa a segunda maior área industrializada do Brasil. CORDEIRO *et al.* (2008) registraram níveis de coprostanol entre $0,21$ e $40,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na região da Lagoa dos Patos, RS, MARTINS *et al.* (2007) encontraram valores de coprostanol semelhantes aos valores do presente estudo. As concentrações variaram entre abaixo do limite de detecção ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) e $1,423 \mu\text{g.g}^{-1}$. O maior valor foi registrado em um ponto localizado perto da cidade de Porto Alegre, maior responsável pelo despejo de esgoto sem tratamento e de efluentes industriais para o interior da Lagoa dos Patos. Na baía de Sepetiba, região semelhante ao sub estuário do Canal da Cotinga por apresentar baixos níveis de intervenção antrópica, CARREIRA *et al.* (2009) registraram valores entre $0,01$ e $0,42 \mu\text{g.g}^{-1}$, bem menores que os obtidos no canal da Cotinga.

Entre 2003 e 2005, MARTINS *et al.* (2010) registraram na baía de Paranaguá valores entre abaixo do limite de detecção e $2,22 \mu\text{g.g}^{-1}$. De acordo com o valor limiar para determinação da contaminação proposto por GONZALES-OREJA & SAIZ-SALINAS (1998), o ponto onde foi obtido o valor máximo é considerado contaminado. Esse ponto está localizado próximo ao Rio Anhaia, um canal estuarino severamente contaminado por esgoto. No ponto localizado próximo à desembocadura do rio Itiberê, a concentração de

coprostanol foi igual a $0,69 \mu\text{g.g}^{-1}$, valor semelhante aos obtidos no presente estudo no setor 1. Similarmente ao presente estudo, foram encontrados valores abaixo do limite de detecção em pontos localizados entre os setores 2 e 3.

Apesar de o coprostanol ser considerado um marcador molecular específico e apresentar boa resistência aos processos iniciais de diagênese, especialmente em ambientes anóxicos, alguns autores como GRIMALT *et al.* (1990) e MCCAFFREY (1990) apontam limitações ao seu uso como parâmetro conclusivo devido à possibilidade de ocorrer produção *in situ*. A análise isolada desse esterol pode não ser suficiente para caracterizar uma contaminação por esgoto em um ambiente, sendo necessária levar em consideração as concentrações de outros esteróis e as principais razões entre eles. Assim foram calculadas as seguintes razões para avaliar a contaminação antrópica em função do aporte de esgotos:

- coprostanol/(coprostanol+colestanol): o colestanol (5α -colestano- 3β -ol) é termodinamicamente mais estável que seu isômero 5β , o coprostanol, de modo que os processos de redução sedimentar favorecem a preservação do colestanol. Assim, o uso desta razão é necessário para a elucidação de contribuições de esgotos urbanos ou processos de redução natural em ambientes sedimentares. Valores desta razão entre 0,7 e 1,0 indicam sedimentos urbanos contaminados, enquanto valores entre 0,1 e 0,3 são característicos de sedimentos de áreas remotas (GRIMALT *et al.*, 1990).
- coprostanol/dinosterol: este parâmetro, proposto por VENKATESAN & KAPLAN (1990), pode indicar a contaminação por esgotos em sedimentos, pois o dinosterol não é detectado em efluentes de esgoto. Valores acima de 0,5 indicam contaminação por esgotos.
- coprostanol/colesterol: corresponde a uma das medidas mais utilizadas para aferir a presença de contaminação fecal, pois o valor de coprostanol é normalizado em relação ao conteúdo lipídico total, uma vez que o colesterol está presente na maioria dos organismos (CHAN *et al.*, 1998). JENG *et al.* (1994) sugeriram que valores dessa razão superiores a 1,00 indicam contaminação fecal.
- epicoprostanol/coprostanol: pode ser usada como indicador do grau de tratamento de esgoto, uma vez que o epicoprostanol é formado por processos de digestão bacteriana aeróbica do coprostanol durante o tratamento de lodo de esgoto. Valores dessa razão menores que 0,2 podem indicar sedimentos com aporte de esgoto não tratado e maiores que 0,8 tipicamente indicam aporte de efluentes de esgoto com tratamento primário ou secundário (MUDGE & DUCE, 2005).
- % esteróides fecais/esteróides totais: valores da porcentagem de esteróis fecais

em relação aos esteróis totais quantificados ($\%(\text{cop}+\text{e-cop})/\text{esteróides totais}$) superiores a 50% indicam contaminação crônica por esgotos. (SHERWIN *et al.*, 1993).

Os valores das razões descritas acima estão detalhados na tabela 13. A figura 21 mostra as variações temporais e setoriais dos valores dos parâmetros de avaliação da contaminação fecal.

TABELA 13 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE ESTERÓIS INDICATIVOS DE SEDIMENTOS COM APORTE DE ESGOTOS COM TRATAMENTO (EPICOPROSTANOL/COPROSTANOL) OU CONTAMINADOS POR ESGOTOS (DEMAIS RAZÕES) NAS AMOSTRAS ANALISADAS NO PRESENTE ESTUDO NAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS

INVERNO	Setor 1				Setor 2				Setor3			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
coprostanol/(coprostanol+colestanol)	0,58	0,25	0,54	0,46±0,15	0,11	0,08	0,18	0,12±0,04	0,03	n.c. ²	n.c. ²	
coprostanol/dinosterol	0,14	0,12	0,15	0,14±0,01	0,01	0,01	0,03	0,02±0,01	0,01	n.c. ²	n.c. ²	
coprostanol/colesterol	0,41	0,05	0,33	0,26±0,16	0,04	0,01	0,04	0,03±0,01	n.c. ²	n.c. ²	n.c. ²	
epicoprostanol/coprostanol	n.c. ¹	0,25	0,07	0,16±0,09	n.c. ¹	n.c. ¹	n.c. ¹		n.c. ¹	n.c. ^{1.2}	n.c. ^{1.2}	
% esteróis fecais / esteróis totais	5,66	2,60	5,85	4,71±1,49	0,36	0,27	0,82	0,48±0,24	0,09	n.c. ^{1.2}	n.c. ^{1.2}	
VERÃO												
coprostanol/(coprostanol+colestanol)	0,37	0,70	0,52	0,53±0,13	0,14	0,10	0,11	0,11±0,22	0,14	0,15	0,03	0,10±0,06
coprostanol/dinosterol	0,04	0,19	0,11	0,11±0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	n.c. ²	0,02
coprostanol/colesterol	0,20	1,42	0,19	0,60±0,58	0,05	0,03	0,04	0,04±0,01	0,02	0,03	n.c. ²	0,03±0,01
epicoprostanol/coprostanol	0,05	0,06	0,05	0,05±0,01	n.c. ¹	n.c. ¹	n.c. ¹		n.c. ¹	n.c. ¹	n.c. ¹	
% esteróis fecais / esteróis totais	2,24	9,04	4,08	5,12±2,88	0,32	0,43	0,49	0,41±0,07	0,53	0,61	0,05	0,40±0,25

NOTA – n.c.¹: NÃO CALCULADO, POIS O VALOR DE CONCENTRAÇÃO DE EPICOPROSTANOL ESTEVE ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; n.c.²: NÃO CALCULADO, POIS O VALOR DE CONCENTRAÇÃO DE COPROSTANOL ESTEVE PRÓXIMO OU ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO

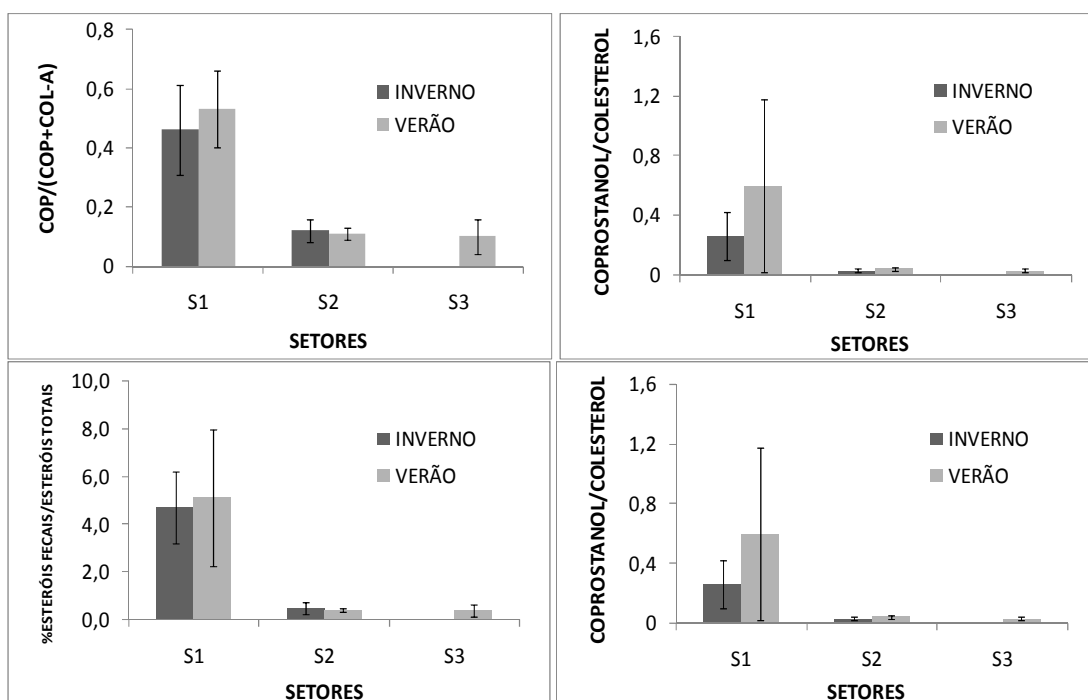


FIGURA 21 - MÉDIAS SETORIAIS (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO FECAL NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

Os valores de todas as razões indicativas de contaminação por esgotos foram maiores nos locais do setor 1 e menores no setor 3, acompanhando o gradiente de contaminação em função da proximidade com a desembocadura do rio Itiberê. De acordo com as razões que atestam a presença de contaminação fecal nos sedimentos, apenas a amostra S1L2-verão é considerada contaminada por esgotos. Para esta amostra o valor da razão coprostanol/colesterol igual a 1,42 indica contaminação fecal (JENG *et al.*, 1994). Em relação ao grau de tratamento dos efluentes de esgoto, em nenhum dos locais amostrados foi detectada a presença de efluentes tratados, pois o epicoprostanol quase não foi detectado e nas amostras em que se verificou a presença deste composto os valores de concentração estiveram próximos aos limites de detecção.

Os valores da razão coprostanol/dinosterol foram menores no verão. Embora nessa época, haja aumento da descarga de esgotos para o interior do Canal da Cotinga, ocorre ao mesmo tempo, um aumento da produtividade primária em função da maior incidência de luz e maior aporte de nutrientes (FERNANDES, 1992), o que colabora para um aumento das populações de organismos dinoflagelados e, portanto, aumento das concentrações de dinosterol, contribuindo para a diminuição do valor da razão.

Como era esperado, em função do aumento populacional e de chuvas no

verão, as demais razões indicativas de contaminação por esgotos, coprostanol/(coprostanol+colestanol), coprostanol/colesterol e % esteróis fecais / esteróis totais foram maiores nessa estação, com exceção dessa última, que foi ligeiramente maior no inverno apenas para o setor 2. As diferenças temporais foram mais expressivas no setor 01, como dito anteriormente, em função da maior proximidade com a desembocadura do rio Itiberê, que recebe maiores volumes de efluentes de esgoto no verão.

A razão epicoprostanol/coprostanol foi calculada apenas no setor 1. Na campanha amostral de verão foram encontrados menores valores dessa razão. Essa diferença ocorreu em função do aumento do coprostanol em relação ao epicoprostanol, pois o aumento populacional e aumento de chuvas nessa época favorecem o maior aporte de esgotos para a área estudada

5.4.2. Avaliação de fontes de matéria orgânica biogênica e seu grau de preservação utilizando esteróides

Os valores de concentração dos esteróis biogênicos totais variaram de 2,54 (S1L2) a 44,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S2L1) para o período de inverno e de 11,2 (S3L1) a 51,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (S2L1) para o período de verão. Os três principais compostos foram dinosterol (12,9 – 43,2% dos esteróides totais), sitosterol (8,5 – 28,3% dos esteróides totais) e colesterol (4,4 – 36,2% dos esteróides totais).

Os valores de concentração dos esteróis biogênicos insaturados e não insaturados analisados são apresentados na tabela 14. Os valores das médias setoriais do valor das concentrações dos esteróis parentais e de esteróis totais estão ilustrados nos gráficos da figura 22 e 23, respectivamente.

TABELA 14 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS ANALISADOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NAS AMOSTRAS DO CANAL DA COTINGA NOS DOIS PERÍODOS AMOSTRAIS

INVERNO	Setor 1				Setor 2				Setor3			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
Dehidrocolesterol	0,83	0,22	0,87	0,64±0,30	1,39	0,52	0,74	0,88±0,37	0,69	0,69	0,33	0,57±0,07
Dehidrocolestanol	< LD	< LD	0,05		0,06	< LD	0,05	0,06±0,01	0,01	< LD	< LD	
Colesterol	1,60	0,82	3,19	1,87±0,99	2,95	1,86	2,29	2,37±0,45	4,56	1,97	1,35	2,63±0,07
Colestanol	0,48	0,12	0,89	0,50±0,31	1,01	0,23	0,41	0,55±0,33	0,33	0,21	0,16	0,23±0,07
Brassicasterol	0,51	0,10	1,12	0,58±0,42	1,84	0,56	0,88	1,09±0,54	0,91	0,37	0,21	0,50±0,30
Brassicastanol	0,27	0,10	0,42	0,26±0,13	0,64	0,14	0,35	0,38±0,20	0,22	0,10	0,10	0,14±0,06
Campesterol	0,55	0,08	1,16	0,60±0,44	1,68	0,75	1,29	1,24±0,38	1,20	0,62	0,42	0,75±0,33
Campestanol	0,59	0,14	0,84	0,52±0,29	2,05	0,38	0,68	1,04±0,73	0,30	0,18	0,32	0,27±0,06
Estigmasterol	1,06	0,10	1,62	0,93±0,63	5,06	0,56	0,89	2,17±2,05	0,62	0,29	0,44	0,45±0,13
Estigmastanol	0,31	0,07	0,28	0,22±0,11	3,00	0,10	0,35	1,15±1,31	0,16	0,07	0,18	0,14±0,05
Sitosterol	2,31	0,27	3,93	2,17±1,50	12,7	0,95	1,72	5,11±5,35	1,51	0,58	0,69	0,93±0,41
Sitostanol	0,77	0,14	1,05	0,65±0,38	2,26	0,28	0,60	1,05±0,87	0,42	0,18	0,20	0,27±0,11
Dinosterol	4,80	0,33	7,08	4,07±0,38	10,2	2,16	3,19	5,18±3,57	1,64	0,88	1,03	1,18±0,33
Esteróis totais	14,7	2,54	23,6	13,6 ± 8,64	44,9	8,51	13,5	22,3 ± 16,1	12,6	6,14	5,43	8,05 ± 3,22
VERÃO												
Dehidrocolesterol	1,75	1,02	0,92	1,23 ± 0,37	4,95	1,06	1,34	2,45 ± 1,77	0,48	0,67	0,98	0,71 ± 0,21
Dehidrocolestanol	0,05	0,02	0,04	0,04 ± 0,01	0,07	0,07	0,06	0,07 ± 0,01	0,01	0,04	0,02	0,02 ± 0,01
Colesterol	2,07	1,19	3,24	2,17 ± 0,84	2,58	3,05	2,30	2,64 ± 0,31	2,51	2,45	5,88	3,61 ± 1,60
Colestanol	0,72	0,74	0,58	0,68 ± 0,07	0,87	0,76	0,80	0,81 ± 0,05	0,32	0,45	0,36	0,38 ± 0,05
Brassicasterol	0,57	0,92	0,99	0,83 ± 0,18	1,95	1,54	1,67	1,72 ± 0,17	0,62	0,94	1,33	0,96 ± 0,29
Brassicastanol	0,35	0,40	0,24	0,33 ± 0,07	0,65	0,70	0,61	0,65 ± 0,04	0,20	0,29	0,17	0,22 ± 0,05
Campesterol	0,84	0,87	0,87	0,86 ± 0,01	1,95	2,36	2,45	2,25 ± 0,22	1,18	1,59	1,53	1,43 ± 0,18
Campestanol	1,15	1,21	0,75	1,04 ± 0,20	2,14	1,34	0,96	1,48 ± 0,49	0,54	0,84	0,28	0,55 ± 0,23
Estigmasterol	1,35	3,26	1,54	2,05 ± 0,86	5,24	1,68	1,78	2,90 ± 1,66	0,69	1,10	0,73	0,84 ± 0,18
Estigmastanol	0,67	1,26	0,32	0,75 ± 0,39	1,40	0,26	0,22	0,63 ± 0,55	0,10	0,27	0,08	0,15 ± 0,09
Sitosterol	2,24	3,74	2,79	2,92 ± 0,62	6,45	2,94	3,17	4,19 ± 1,60	1,43	2,05	1,72	1,73 ± 0,25
Sitostanol	1,96	1,75	0,83	1,51 ± 0,49	3,52	1,52	1,72	2,25 ± 0,90	0,55	1,05	0,80	0,80 ± 0,20
Dinosterol	10,8	8,79	5,59	8,41 ± 2,16	20,0	5,84	7,84	11,2 ± 6,25	2,54	4,29	6,34	4,39 ± 1,55
Esteróis totais	25,0	27,0	19,4	23,8 ± 3,20	51,9	23,2	25,0	33,4 ± 13,1	11,2	16,1	20,2	15,9 ± 3,70

NOTA - < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO (0.01 $\mu\text{g.g}^{-1}$)

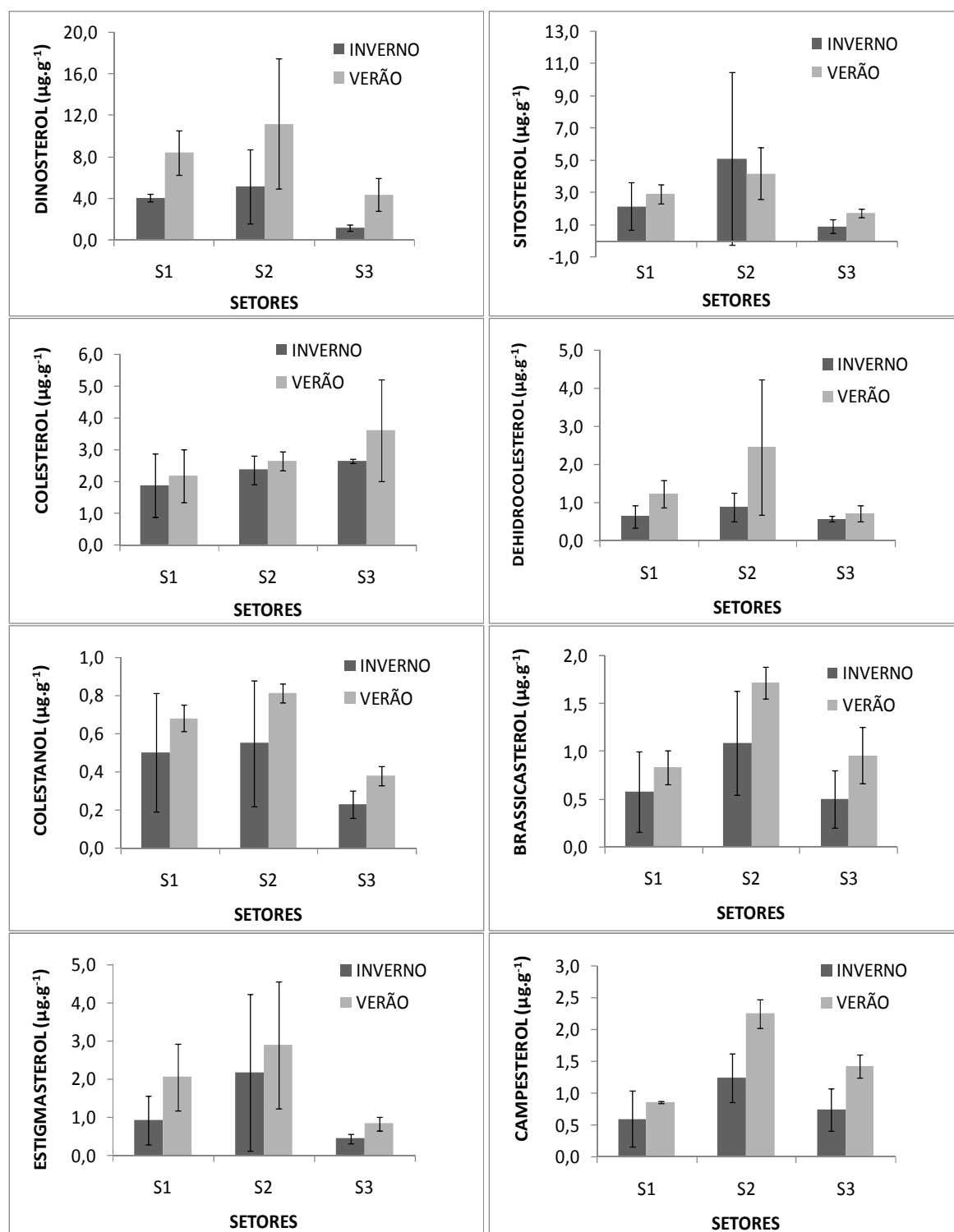


FIGURA 22 - MÉDIAS SETORIAIS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

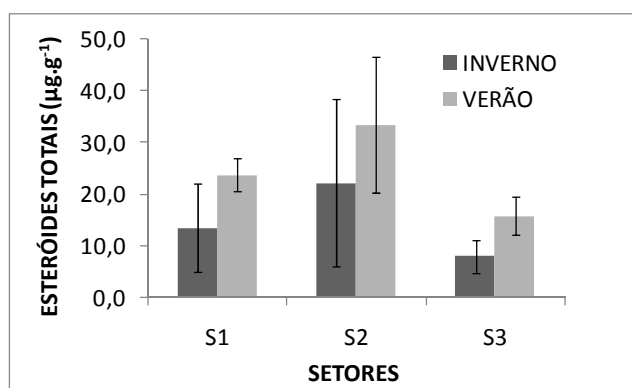


FIGURA 23 - MÉDIAS SETORIAIS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) (\pm DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS TOTAIS NO CANAL DA COTINGA EM AGOSTO/2008 (INVERNO) E MARÇO/2009 (VERÃO)

As maiores médias setoriais dos valores de esteróides biogênicos totais foram obtidas no período de verão, no setor 2 ($33,4 \pm 13,1 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido do setor 1 ($23,8 \pm 3,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) e do setor 3 ($15,9 \pm 3,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ no verão). Esta variação temporal ocorreu provavelmente em função do aumento do aporte dos rios e córregos que deságuam no canal da Cottinga, em função da maior ocorrência de chuvas, trazendo matéria orgânica continental e nutrientes, favorecendo o aumento da produtividade primária na superfície d'água (FERNANDES, 1992).

A variação setorial reflete o grande aporte de material terrígeno e nutrientes oriundos do rio Guaraguaçu no setor 2. Embora o rio Itiberê não tenha um aporte tão intenso quanto o Guaraguaçu, no setor 1 também ocorre um aporte significativo de nutrientes em função do esgoto despejado nessa área.

Além dos nutrientes que favorecem a produção *in situ* de esteróis como dinosterol, juntamente com o esgoto doméstico são descartados óleos vegetais contendo esteróis como campesterol e sitosterol (QUÉMÉNEUR & MARTY, 1994).

O dinosterol apresentou as maiores médias em todos os setores nos dois períodos, com exceção das amostras do setor 3 do período de inverno, em que o colesterol foi o principal esterol. Como dito anteriormente, o dinosterol é considerado um biomarcador de dinoflagelados (VOLKMAN *et al.*, 1998). Os grupos algais dominantes na baía de Paranaguá consistem de fitoflagelados nanoplactônicos durante o inverno e diatomáceas durante o verão (BRANDINI & FERNANDES, 1996). Os dinoflagelados constituem a minoria dos organismos fitoplanctônicos (FERNANDES, 1992). O dinosterol também foi identificado em culturas de diatomáceas, deste modo, as diatomáceas podem ser uma fonte de dinosterol em sedimentos marinhos onde não há contribuições significativas de dinoflagelados (VOLKMAN *et al.*, 1993). Estudos anteriores demonstraram que a espécie

fitoplanctonica dominante na baía de Paranaguá é a diatomácea *Skeletonema costatum* (BRANDINI & THAMM, 1994; BRANDINI, 1985). No entanto, o principal esterol produzido por essa alga é o colesterol (BERGE *et al.*, 1995).

As maiores médias setoriais de dinosterol foram encontradas no setor 2, em função da proximidade com o rio Guaraguaçu, que disponibiliza grandes quantidades de nutrientes, favorecendo a produção *in situ* de esteróis, em função do aumento da produtividade na superfície e na coluna d'água e, também, de matéria orgânica terrígena favorecendo o acúmulo de esteróis alóctones. As elevadas quantidades de sitosterol nesse setor poderiam fundamentar esta hipótese, uma vez que este é considerado um marcador molecular de matéria orgânica continental (VOLKMAN, 1998).

O sitosterol foi um dos três principais esteróis em todas as amostras, no entanto, a origem desse composto será discutida adiante, através de índices específicos. Os maiores valores de colesterol foram encontrados no setor 3. Este é considerado um esterol marinho (MARTINS *et al.*, 2007). Pode-se dizer que no setor 3 predomina a produção autóctone de esteróis, uma vez que o aporte de matéria orgânica terrígena não é tão significativo quanto nos demais setores. Além disso, a influência marinha é maior nesse setor, portanto, o colesterol encontrado nos sedimentos desse setor é provavelmente associado à matéria orgânica produzida pelo fito e zooplâncton marinhos (MARTINS *et al.*, 2008).

A origem do sitosterol nos sedimentos marinhos é relativamente dúbia, pois nas condições analíticas empregadas neste trabalho não é possível identificar a posição espacial do grupo 24-etil: o 24 α (clonasterol) é derivado do plâncton, enquanto o 24 β (β sitosterol) é produzido por vegetais superiores. (VOLKMAN, 2006) A razão campesterol/estigmasterol/sitosterol proposta por VOLKMAN (1986) pode ajudar a elucidar a origem marinha ou terrígena desse esterol. Valores desta razão entre 1: 1,4: 4,0 e 1: 1,6: 6,6 indicam a predominância de fontes terrestres sobre as marinhas. Valores menores são atribuídos ao fitoplâncton, marinho ou dulcícola (VOLKMAN, 1986). É importante salientar que esses compostos também podem estar presentes em sedimentos com significativo aporte de efluentes domésticos, uma vez que estes esteróis fazem parte da composição dos óleos vegetais liberados nesses efluentes (QUÉMÉNEUR & MARTY, 1994). Os valores das razões campesterol/estigmasterol/sitosterol, estão detalhados na tabela 15.

As elevadas concentrações de sitosterol e a proximidade com potenciais fontes de matéria orgânica terrígena poderiam ser suficientes para diagnosticar a origem predominantemente continental desse composto no canal da Cotinga. No entanto,

valores da razão campesterol:sitosterol indicativos de origem alóctone desse esteroide foram encontrados na amostra S2L1-inverno (1:7,5) e no setor 1 (1: 4,2 em S1L1-inverno e 1:4,3 em S1L2-verão). Como esperado, no setor 3, onde há maior influência marinha, foram obtidos valores típicos de matéria orgânica de origem marinha. No inverno, os valores da razão foram maiores, indicando aportes relativamente maiores de matéria orgânica terrígena, porém, ainda são valores típicos de matéria orgânica autóctone. Assim como no verão a floração de algas é influenciada pelo aporte de nutrientes resultante do escoamento continental, no inverno a afluência de águas costeiras subtropicais, ricas em nutrientes, e a liberação desses para a coluna d'água durante o transporte advectivo associado aos sistemas frontais também influenciam as florações do fitoplâncton (FERNANDES, 1992; MARONE & CAMARGO, 1994).

Na caracterização do grau de transformação da matéria orgânica, as razões que envolvem os isômeros parentais e os não insaturados (estanol/esteroide) como, sitostanol/sitosterol e colestanol/colesterol, podem ser indicativas de transformação diagenética da matéria orgânica ou processos de hidrogenação das moléculas parentais por bactérias nos sedimentos (JENG *et al.*, 2001). Altos valores dessa razão indicam a ocorrência de processos de transformação diagenética da matéria orgânica ou processos de hidrogenação das moléculas parentais por bactérias nos sedimentos (JENG *et al.*, 2001). Valores maiores do esteroide em relação ao estanol indicam matéria orgânica recentemente produzida e/ou que não sofreu intensos processos de degradação biótica/abiótica na coluna d'água (COSTA *et al.*, 2011).

Os valores das razões entre os isômeros estanol/esteroide foram baixos em todas as amostras. A razão colestanol/colesterol variou de 0,07 (S3L1) a 0,34 (S2L1) no inverno e de 0,06 (S3L3) a 0,62 (S1L2) no verão, e a razão entre sitostanol/sitosterol variou de 0,18 (S2L1) a 0,52 (S1L2) no inverno e de 0,47 (S3L3 e S1L2) a 0,88 (S1L1) no verão. Esses valores são indicativos de matéria orgânica recentemente depositada nos sedimentos, ou sujeita a pouco retrabalhamento na coluna d'água. As médias foram maiores no setor 1, indicando que esse setor apresenta sedimentos com maior taxa de processos de redução anaeróbica. As concentrações de oxigênio dissolvido são usualmente menores nas águas de fundo das regiões mais internas durante o período chuvoso, assim como a quantidade de material em suspensão é cerca de 40% maior durante esse período (LANA *et al.*, 2001). As razões estanol/esteroide apresentaram valores maiores na estação chuvosa, pois maiores quantidades de material em suspensão favorecem a degradação biótica/abiótica da matéria orgânica na coluna d'água, assim como menores níveis de oxigênio na água de fundo favorecem a degradação bacteriana anaeróbica da matéria orgânica sedimentar

(JENG & HUH, 2004).

Os valores das razões sitostanol/sitosterol e colestanol/colesterol calculadas nas amostras de inverno e verão estão detalhados na tabela 15. O gráfico da figura 24 ilustra as variações setoriais e temporais das razões entre os isômeros reduzidos/oxidados.

TABELA 15 - VALORES DAS RAZÕES INDICATIVAS DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA RAZÃO INDICATIVA DAS FONTES PREDOMINANTES DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS EM TODAS AS AMOSTRAS DAS DUAS CAMPANHAS AMOSTRAIS

INVERNO	Setor 1				Setor 2				Setor3			
	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média	L1	L2	L3	Média
colestanol/colesterol	0,30	0,15	0,28	0,24±0,07	0,34	0,12	0,18	0,21±0,09	0,07	0,11	0,12	0,10±0,02
sitostanol/sitosterol	0,33	0,52	0,27	0,37±0,11	0,18	0,29	0,35	0,27±0,07	0,28	0,31	0,29	0,29±0,01
campesterol : estigmasterol : sitosterol	1 : 1,9 : 4,2	1 : 1,3 : 3,4	1 : 1,4 : 3,4	1 : 1,5 : 3,7	1 : 3,0 : 7,5	1 : 0,7 : 1,3	1 : 0,7 : 1,3	1 : 1,5 : 3,4	1 : 0,5 : 1,3	1 : 0,5 : 0,9	1 : 1,0 : 1,6	1 : 0,7 : 1,3
VERÃO												
colestanol/colesterol	0,35	0,62	0,18	0,38±0,18	0,34	0,25	0,35	0,31±0,04	0,13	0,18	0,06	0,12±0,05
sitostanol/sitosterol	0,88	0,47	0,30	0,55±0,24	0,55	0,52	0,54	0,53±0,01	0,38	0,51	0,47	0,45±0,05
campesterol : estigmasterol : sitosterol	1 : 1,6 : 2,7	1 : 3,7 : 4,3	1 : 1,8 : 3,2	1 : 2,4 : 3,4	1 : 2,7 : 3,3	1 : 0,7 : 1,2	1 : 0,7 : 1,3	1 : 1,4 : 1,9	1 : 0,6 : 1,2	1,0 : 0,7 : 1,3	1 : 0,5 : 1,1	1 : 0,6 : 1,2

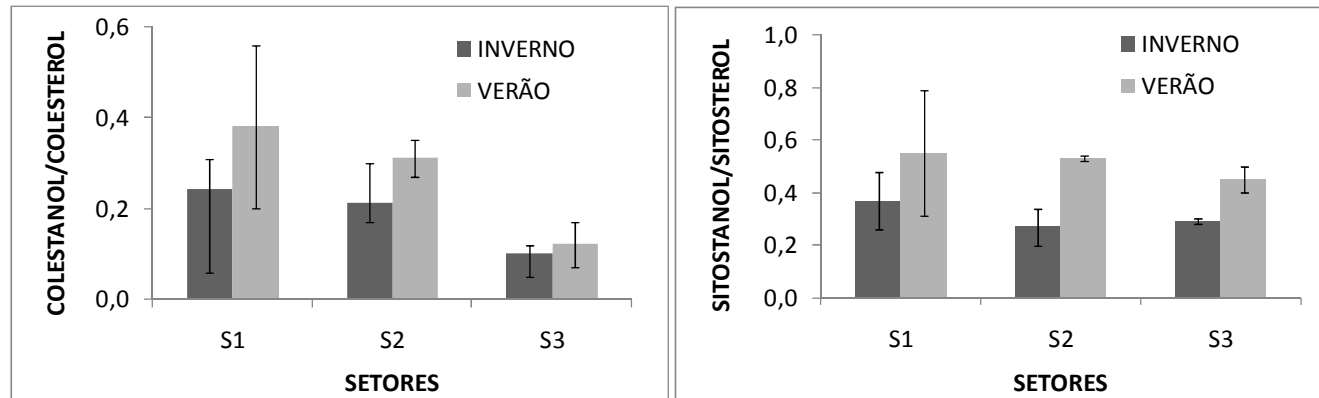


FIGURA 24 - MÉDIAS SETORIAIS (± DESVIO PADRÃO) DOS VALORES DAS RAZÕES COLESTANOL/COLESTEROL E SITOSTANOL/SITOSTEROL NO CANAL DA COTINGA NO INVERNO E NO VERÃO

O campesterol e o estigmasterol podem ser associados a fontes terrígenas no setor 1, onde valores da razão campesterol:estigmasterol indicativos de origem continental desses compostos (1:[1,3 – 3,7]) foram obtidos. Além da contribuição do aporte terrígeno, nesse setor há influência do aporte de esgotos domésticos descartados no rio Itiberê, que pode introduzir resíduos de óleos vegetais que apresentam esses esteróis na composição. No setor 2, fontes terrígenas desses compostos devem ser consideradas apenas no local 1 (1:3,0 no inverno e 1:2,7 no verão). Por esses valores serem mais altos que os obtidos no setor 1, exclui-se a probabilidade de uma influência do aporte de esgoto do rio Itiberê, portanto a hipótese mais provável é que esses compostos sejam oriundos do rio Guaraguaçu e depositados nas proximidades de sua desembocadura. No setor 3 e nos locais 2 e 3 do setor 2, a razão indicou origem marinha desses esteróis. Em relação às variações temporais, apenas o setor 1 mostrou diferença significativa entre as duas estações (média setorial igual a 1:1,5 no inverno e 1:2,4 no verão). O maior valor da razão obtido no verão se justifica pelo aumento da precipitação e do aporte de esgoto nessa estação.

5.6. ANÁLISE DE CORELAÇÃO DE PEARSON

A correlação entre os pares de variáveis analisadas estão detalhadas nas tabelas 16 e 17.

TABELA 16 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE TODOS OS PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE INVERNO

	Clor	Feo	Carb	finos	alc.	MCNR	alif.	alc.(cc)	alc.(cl)	cop	cop-ona	dhcol-e	col-e	col-a	bras-e	camp-e	estig-e	sito-e	dino	OLs	HPAs	Alq.HPAs	(2-3)	(4-6)
Clor	X																							
Feo	0,11	X																						
Carb	0,45	0,20	X																					
finos	0,20	0,35	-0,02	X																				
alc.	-0,13	-0,16	-0,40	0,43	X																			
MCNR	-0,26	-0,29	-0,58	0,36	0,84	X																		
alif.	-0,25	-0,28	-0,58	0,37	0,86	1,00	X																	
alc.(cc)	-0,03	-0,15	-0,15	0,36	0,78	0,73	0,73	X																
alc.(cl)	-0,07	-0,12	-0,35	0,46	0,99	0,78	0,80	0,74	X															
cop	-0,20	-0,12	-0,58	0,68	0,75	0,89	0,89	0,56	0,70	X														
cop-ona	-0,59	-0,38	-0,58	0,21	0,81	0,86	0,87	0,56	0,77	0,76	X													
dhcol-e	-0,10	0,10	-0,15	0,26	0,81	0,43	0,47	0,54	0,85	0,33	0,58	X												
col-e	0,25	-0,17	0,03	0,37	0,32	0,04	0,07	0,22	0,37	0,16	0,16	0,53	X											
col-a	-0,05	0,03	-0,22	0,56	0,91	0,58	0,61	0,60	0,95	0,60	0,66	0,89	0,48	X										
bras-e	0,00	0,01	0,01	0,00	0,72	0,26	0,29	0,50	0,78	0,25	0,45	0,91	0,67	0,90	X									
camp-e	-0,09	0,06	0,11	0,36	0,54	0,11	0,14	0,38	0,60	0,15	0,37	0,84	0,76	0,77	0,94	X								
estig-e	0,05	0,03	0,05	0,18	0,74	0,29	0,32	0,46	0,80	0,17	0,41	0,88	0,33	0,86	0,89	0,73	X							
sito-e	0,08	0,03	0,03	0,19	0,73	0,28	0,31	0,44	0,80	0,17	0,40	0,88	0,35	0,86	0,89	0,72	1,00	X						
dino	-0,10	-0,02	-0,18	0,42	0,92	0,59	0,62	0,65	0,96	0,54	0,68	0,90	0,36	0,98	0,89	0,73	0,92	0,91	X					
OLs	0,01	0,00	-0,05	0,32	0,82	0,39	0,43	0,53	0,88	0,33	0,52	0,93	0,47	0,94	0,95	0,81	0,98	0,98	0,96	X				
HPAs	-0,17	-0,53	-0,79	-0,34	0,30	0,42	0,41	0,15	0,25	0,26	0,30	-0,11	-0,44	-0,01	-0,28	-0,51	-0,07	0,01	0,06	-0,07	X			
Alq.HPAs	0,07	-0,54	-0,60	0,06	0,50	0,54	0,54	0,49	0,46	0,47	0,30	-0,07	-0,14	0,25	0,00	-0,32	0,19	0,27	0,31	0,18	0,84	X		
(2-3)	0,06	-0,25	-0,58	-0,27	-0,05	0,01	0,01	-0,12	-0,08	-0,01	-0,12	-0,42	-0,50	-0,21	-0,40	-0,59	-0,34	-0,23	-0,22	-0,31	0,87	0,76	X	
(4-6)	-0,46	-0,65	-0,63	-0,26	0,67	0,81	0,80	0,47	0,61	0,52	0,80	0,47	-0,06	0,31	0,08	-0,07	0,40	0,39	0,47	0,36	0,58	0,41	0,10	X

NOTA - VALORES EM NEGRITO:CORRELAÇÃO SIGNIFICATIVA ($p < 0,05$); SIGLAS - FINOS: % SILTE + ARGILA; ALC: N-ALCANOS TOTAIS; MCNR: MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA; ALIF.:HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS TOTAIS; ALC. (C.C.): N-ALCANOS DE CADEIA CURTA; ALC. (C.L.): N-ALCANOS DE CADEIA LONGA; COP.: COPROSTANOL; COP-ONA: COPROSTANONA; DHCOL-E: DEHIDROCOLESTEROL; COL-E: COLESTEROL; COL-A: COLESTANONA; BRAS-E: BRASSICASTEROL; CAMP-E: CAMPESTEROL; ESTIG-E: ESTIGMASTEROL; SITO-E: SITOSTEROL; DINO: DINOSTEROL; OLs: ESTERÓIS BIOGÊNICOS TOTAIS; HPAs: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS TOTAIS; ALQ. HPAs: ALQUIL HPAs TOTAIS; (2-3): HPAs (2 – 3 ANÉIS) TOTAIS E (4-6): HPAs (4 - 6 ANÉIS) TOTAIS)

TABELA 17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE TODOS OS PARÂMETROS ANALISADOS NO PERÍODO DE VERÃO

	Clor	Feo	Carb	finos	alc.	MCNR	alif.	alc.(cc)	alc.(cl)	cop	cop-ona	dhcol-e	col-e	col-a	bras-e	camp-e	estig-e	sito-e	dino	OLs	HPAs	Alq.HPAs	(2-3)	(4-6)
Clor	X																							
Feo	0,70	X																						
Carb	0,20	0,34	X																					
finos	0,47	0,52	0,61	X																				
alc.	-0,10	0,34	0,00	0,26	X																			
MCNR	0,18	-0,01	-0,15	-0,24	0,28	X																		
alif.	0,14	0,07	-0,14	-0,16	0,49	0,98	X																	
alc.(cc)	0,06	0,43	-0,28	0,10	0,90	0,40	0,57	X																
alc.(cl)	-0,11	0,39	0,09	0,31	0,99	0,23	0,43	0,87	X															
cop	-0,15	-0,44	-0,33	-0,50	0,14	0,87	0,83	0,17	0,06	X														
cop-ona	0,06	-0,22	-0,24	-0,23	0,23	0,80	0,79	0,20	0,17	0,88	X													
dhcol-e	-0,09	0,44	0,24	0,48	0,94	0,08	0,29	0,77	0,97	-0,11	0,03	X												
col-e	-0,12	0,05	-0,55	-0,15	-0,14	-0,59	-0,57	0,02	-0,13	-0,51	-0,45	-0,10	X											
col-a	0,34	0,60	0,22	0,26	0,66	0,67	0,76	0,72	0,66	0,28	0,34	0,61	-0,50	X										
bras-e	-0,10	0,59	0,05	0,01	0,56	-0,03	0,10	0,64	0,62	-0,31	-0,34	0,61	0,24	0,54	X									
camp-e	0,02	0,57	0,28	0,12	0,11	-0,26	-0,21	0,22	0,19	-0,57	-0,66	0,26	0,16	0,35	0,82	X								
estig-e	-0,27	0,21	0,18	0,11	0,89	0,46	0,62	0,73	0,91	0,33	0,35	0,86	-0,38	0,73	0,57	0,16	X							
sito-e	-0,16	0,38	0,22	0,16	0,90	0,39	0,56	0,77	0,93	0,20	0,25	0,89	-0,30	0,77	0,68	0,29	0,98	X						
dino	-0,05	0,38	0,09	0,40	0,98	0,28	0,48	0,87	0,98	0,09	0,20	0,97	-0,18	0,71	0,54	0,15	0,88	0,89	X					
OLs	-0,11	0,41	0,11	0,30	0,96	0,30	0,49	0,87	0,98	0,09	0,17	0,96	-0,17	0,75	0,68	0,28	0,93	0,95	0,98	X				
HPAs	-0,24	-0,42	0,48	0,18	-0,45	-0,40	-0,46	-0,67	-0,41	-0,21	-0,35	-0,27	-0,09	-0,56	-0,43	-0,20	-0,32	-0,38	-0,40	-0,43	X			
Alq.HPAs	-0,24	-0,42	0,48	0,18	-0,45	-0,39	-0,46	-0,66	-0,40	-0,21	-0,35	-0,27	-0,09	-0,56	-0,43	-0,20	-0,31	-0,37	-0,39	-0,42	1,00	X		
(2-3)	-0,24	-0,42	0,48	0,18	-0,45	-0,40	-0,46	-0,67	-0,41	0,00	-0,35	-0,27	-0,09	-0,56	-0,43	-0,20	-0,32	-0,38	-0,40	-0,43	1,00	1,00	X	
(4-6)	-0,24	-0,42	0,48	0,18	-0,45	-0,39	-0,46	-0,67	-0,41	-0,21	-0,35	-0,27	-0,09	-0,56	-0,43	-0,20	-0,32	-0,38	-0,40	-0,43	1,00	1,00	1,00	X

NOTA - VALORES EM NEGRITO:CORRELAÇÃO SIGNIFICATIVA ($p < 0,05$); SIGLAS - FINOS: % SILTE + ARGILA; ALC: N-ALCANOS TOTAIS; MCNR: MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA; ALIF.:HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS TOTAIS; ALC. (C.C.): N-ALCANOS DE CADEIA CURTA; ALC. (C.L.): N-ALCANOS DE CADEIA LONGA; COP.: COPROSTANOL; COP-ONA: COPROSTANONA; DHCOL-E: DEHIDROCOLESTEROL; COL-E: COLESTEROL; COL-A: COLESTANONA; BRAS-E: BRASSICASTEROL; CAMP-E: CAMPESTEROL; ESTIG-E: ESTIGMASTEROL; SITO-E: SITOSTEROL; DINO: DINOSTEROL; OLs: ESTERÓIS BIOGÊNICOS TOTAIS; HPAs: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS TOTAIS; ALQ. HPAs: ALQUIL HPAs TOTAIS; (2-3): HPAs (2 – 3 ANÉIS) TOTAIS E (4-6): HPAs (4 - 6 ANÉIS) TOTAIS)

A análise de correlação de Pearson entre os n-alcenos totais e os esteróis biogênicos totais indicou a presença de forte correlação entre esses dois parâmetros ($r = 0,82$ no inverno e $r = 0,96$ no verão). Essas duas classes de compostos apresentam fontes naturais (alóctones e/ou autóctones) e o maior valor obtido no verão é justificado pelo aumento do aporte pelas chuvas e aumento da biossíntese. No inverno houve forte correlação entre n-alcenos e os esteróis fecais coprostanol ($r = 0,75$) e coprostanona ($r = 0,81$). A maior parte desses n-alcenos corresponde aos compostos de cadeia longa, que são alóctones e também podem chegar aos sedimentos do canal da Cotinga juntamente com o esgoto. No verão, a correlação não foi significativa entre os n-alcenos e os esteróis fecais, pois a concentração desses aumentou, enquanto a concentração daqueles diminuiu.

Foi verificada a presença de uma forte correlação entre MCNR e os esteróis coprostanol ($r = 0,89$ no inverno e $r = 0,87$ no verão) e coprostanona ($r = 0,86$ no inverno e $r = 0,80$ no verão), indicando que juntamente com a introdução de esgotos, se verifica aporte de hidrocarbonetos de petróleo, o que reflete o gradiente de contaminação verificado.

Os n-alcenos de cadeia ímpar longa são relacionados a fontes terrígenas (ZANARDI *et al.*, 1999). No entanto, esses compostos apresentaram uma forte correlação com o esteroide dinosterol ($r = 0,96$ no inverno e $r = 0,98$ no verão), que é produzido por organismos marinhos (VOLKMAN *et al.*, 1998). O aporte de nutrientes na baía de Paranaguá está associado à drenagem continental (MARONE *et al.*, 2005). Em consequência disso, pode-se verificar um aumento na biossíntese autóctone, pois os valores de clorofila foram maiores no período chuvoso. A correlação positiva entre n-alcenos de cadeia ímpar longa e dinosterol pode ser justificada pelo grande aporte de material terrígeno no canal da Cotinga disponibilizando nutrientes e enriquecendo a biossíntese na superfície e coluna d'água. Esse processo também justifica outras correlações entre compostos associados a fontes distintas, como deidrocolesterol e estigmasterol ($r = 0,88$ no inverno e $r = 0,86$ no verão).

Os HPAs (2 - 3 anéis) e seus derivados alquilados, predominantes na composição do petróleo e derivados (YUNKER *et al.*, 2002), apresentaram alta correlação com os HPAs (4 - 6 anéis), característicos de processos de pirólise (YUNKER *et al.*, 2002). Como discutido anteriormente os HPAs mais leves e seus derivados alquilados também podem ter origem pirolítica (YUNKER & MACDONALD, 2003; YUNKER *et al.*, 2002). Verificou-se uma forte correlação entre esses compostos apenas na estação chuvosa ($r = 1,00$). Sendo assim a origem pirolítica dos HPAs (2-3) pode ser aferida apenas no verão, pois a deposição atmosférica das partículas geradas durante os processos de queima é favorecida nessa estação, em função dos

maiores índices de chuvas.

De modo geral, a porcentagem de silte e argila não foi preponderante para o acúmulo dos compostos orgânicos analisados, o que pode ser verificado pela ausência de correlação entre os parâmetros granulométricos (porcentagem de finos e carbonatos) e os marcadores orgânicos analisados. Provavelmente, essa ausência de correlação se deu em função da pouca variabilidade encontrada para os parâmetros granulométricos, pois as amostras são predominantemente constituídas de areia (médias setoriais de porcentagem de areia entre $77,3\% \pm 29,9$ e $90,3 \pm 7,37\%$).

5.7. INTEGRAÇÃO ENTRE OS MULTIPARÂMETROS

Os dois primeiros eixos fatoriais da PCA aplicada às variáveis ambientais e aos marcadores orgânicos nos períodos de inverno e verão explicaram, respectivamente 88 % e 75 % da variação dos dados (figuras 25 e 26).

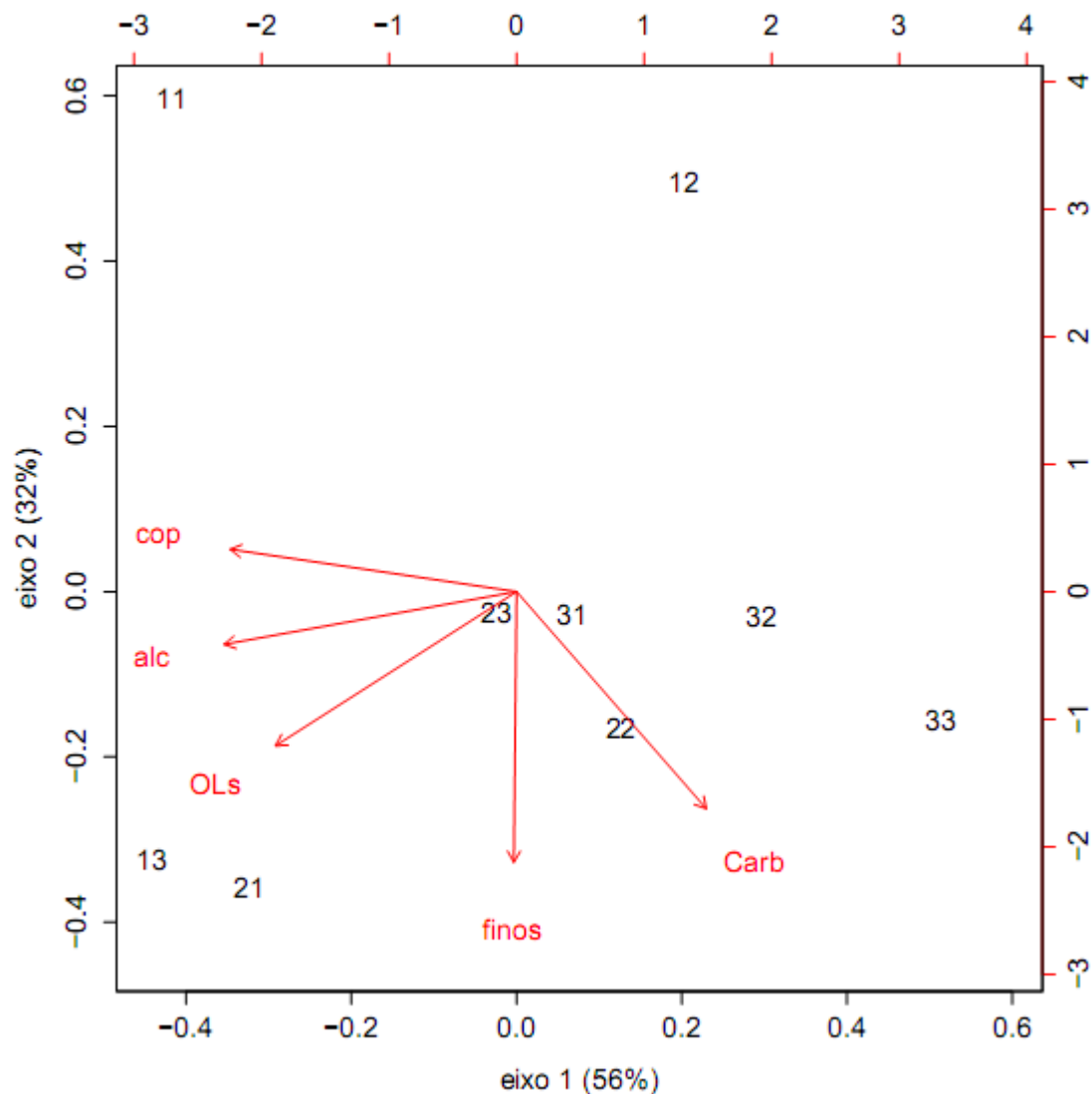


FIGURA 25 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O PERÍODO DE INVERNO, ONDE OS LOCAIS FORAM PLOTADOS COM OS COMPOSTOS, SENDO COP: COPROSTANOL, ALC: N-ALCANOS TOTAIS, OLS: ESTERÓIS BIOGÊNICOS TOTAIS, FINOS: % SILTE + ARGILA E CARB: % CARBONATOS

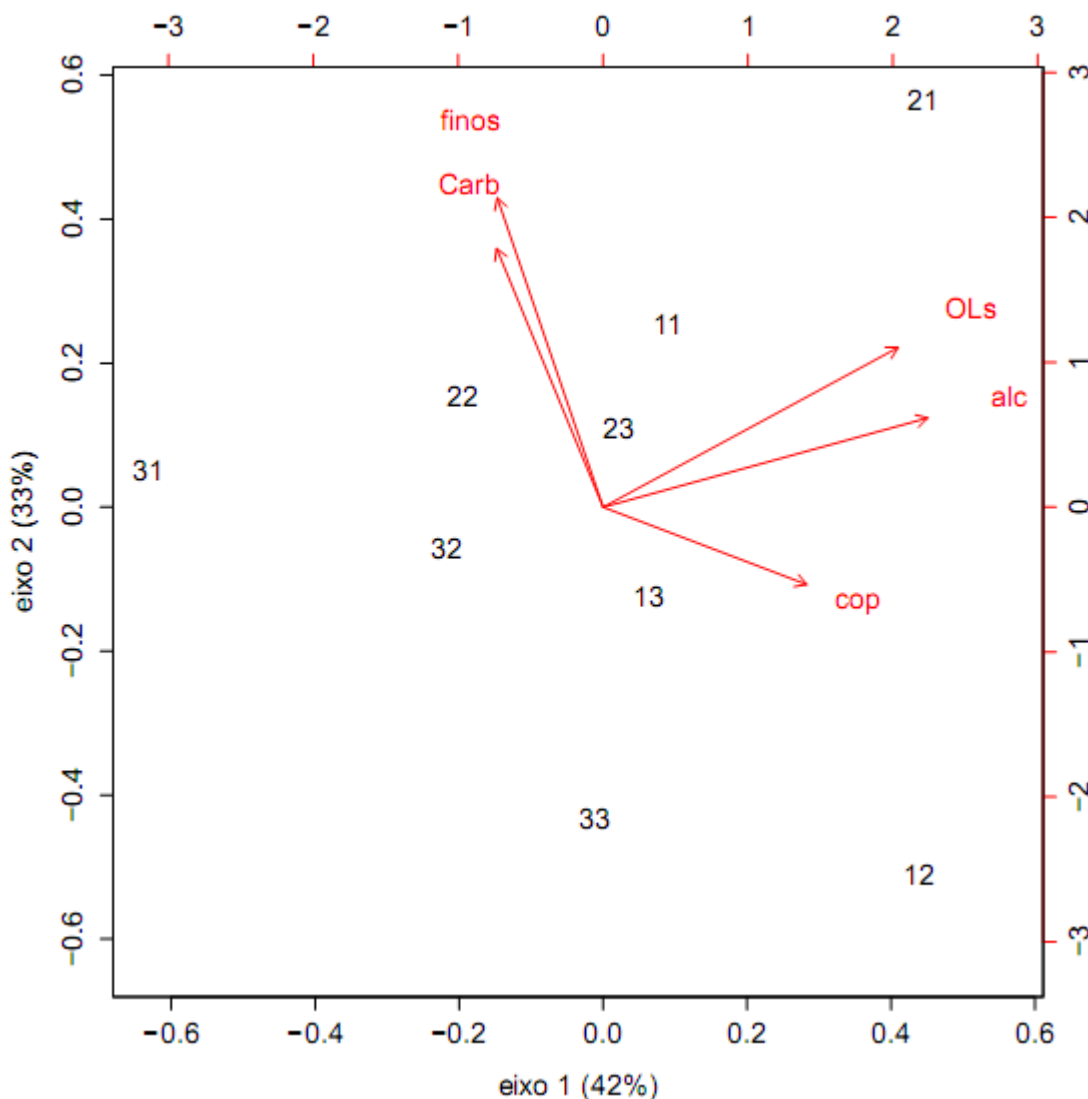


FIGURA 26 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA O PERÍODO DE VERÃO, ONDE OS LOCAIS FORAM PLOTADOS COM OS COMPOSTOS, SENDO COP: COPROSTANOL, ALC: N-ALCANOS TOTAIS, OLS: ESTERÓIS BIOGÊNICOS TOTAIS, FINOS: % SILTE + ARGILA E CARB: % CARBONATOS

Para o período de inverno, o primeiro eixo explicou 56 % da variação encontrada e mostrou uma correlação positiva com os teores de CaCO_3 , e correlações negativas com coprostanol, n-alcenos totais e esteróis totais. O segundo eixo, responsável por 32 % da variação, foi ordenado pela correlação positiva com coprostanol e por uma correlação negativa com os teores de finos e carbonatos, esteróis totais e n-alcenos totais.

Para o período de verão, o primeiro eixo explicou 42 % da variação encontrada e mostrou uma correlação positiva com esteróis biogênicos totais, n-alcenos totais e coprostanol, e correlações negativas com teores de finos e teores de carbonatos. O

segundo eixo foi responsável por 33 % da variação, apresentando uma correlação positiva com teores de finos, teores de carbonatos, esteróis biogênicos totais e n-alcanos totais e uma correlação negativa com coprostanol.

Pela análise de componentes principais pode-se visualizar a distinção entre os grupos de locais, nas amostras de inverno. O grupo formado pelo setor 3 caracteriza-se por altos valores de carbonatos e valores baixos de coprostanol, n-alcanos e esteróis biogênicos. Outro grupo foi formado pelo setor 2 e pelo local 3 do setor 1, que apresentou maiores valores de teor de finos, esteróis biogênicos, n-alcanos e coprostanol e menores valores de teor de carbonatos.

Nas amostras de verão, essa distinção é de mais difícil visualização. No entanto, pode-se perceber que o setor 3 é separado dos demais pontos por apresentar menores valores de coprostanol, n-alcanos e esteróis biogênicos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo pode confirmar, através de multiparâmetros geoquímicos, a ocorrência de gradiente de contaminação no canal da Cotinga. A análise dos níveis de hidrocarbonetos possibilitou verificar a presença da contaminação petrogênica com a presença de MCNR em concentrações decrescentes do setor 1 para o setor 3, no entanto, permanece o status de região preservada enfatizada por estudos anteriores que caracterizaram esta região como um dos sistemas costeiros menos impactados no sudeste do Brasil (LANA *et al.*, 2001). De acordo com os valores limites de MCNR indicativos de contaminação petrogênica propostos por VOLKMAN *et al.* (1992) os sedimentos analisados não são considerados severamente contaminados.

As maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos foram reportadas no inverno, sendo que a maior parte desses compostos correspondeu a MCNR. A ocorrência de maiores valores no inverno, entretanto, não reflete fatos momentâneos, pois a MCNR é associada a resíduos intemperizados de petróleo (READMAN *et al.*, 2002), que foram depositados na estação chuvosa anterior à coleta de inverno. Embora os valores das razões pristano/n-C₁₇ e fitano/n-C₁₈ sejam indicativos de matéria orgânica recentemente depositada, análises conclusivas devem ser evitadas, pois os valores desses compostos estiveram muito próximos ou abaixo do limite de detecção.

Os HPAs mostraram variações diferentes em relação aos hidrocarbonetos alifáticos, pois as maiores concentrações foram encontradas no setor 2 e nas amostragens de verão. Portanto, as fontes predominantes dessas duas classes de

compostos na área de estudo são distintas. As razões entre isômeros de HPAs apresentadas indicaram fontes não petrogênicas: associadas ao esgoto e/ou pirolíticas. Pela análise dos valores de HPAs encontrados neste estudo, pode-se concluir que o canal da Cotinga não apresenta contaminação severa por estes compostos, pois os valores obtidos são baixos em comparação com outras áreas costeiras e estuarinas do Brasil, estando abaixo do limite de contaminação proposto por NOTAR *et al.* (2001) e do TEL, proposto por (MACDONALD *et al.*, 1996).

O gradiente de contaminação fecal pode ser evidenciado pelos valores de coprostanol, no entanto, apenas o setor 1 é considerado contaminado de acordo com os valores limiares propostos por GONZALES-OREJA & SAIZ-SALINAS (1998). Devido à falta de um critério quantitativo que associe determinado nível de coprostanol à contaminação fecal, foram utilizadas razões para melhor identificar a poluição fecal. Todas essas mostraram um gradiente de contaminação do setor 1 para o setor 3, sendo que esta contaminação aumenta no período de verão. A variação temporal encontrada se dá não apenas pela maior incidência de chuvas nesse período, mas é incrementada pelo aumento populacional verificado na região nessa estação do ano. Ainda, a razão epicoprostanol/coprostanol evidenciou a ausência de tratamento do esgoto lançado no rio Itiberê.

Na avaliação das fontes de matéria orgânica biogênica predominantes na região estudada, verificou-se que os n-alcanos indicaram predominância das fontes terrígenas sobre as marinhas. O valor médio de TAR foi maior no setor 2, em função do aporte continental proveniente do rio Guaraguaçu, o maior rio da baía de Paranaguá. Os valores de concentração de esteróis biogênicos também foram maiores nesse setor e, assim como os valores de TAR, foram maiores no verão, em função do aumento da drenagem continental verificada nessa estação. Diferentemente da condição verificada pelos n-alcanos, entre os esteróis predominaram aqueles tipicamente marinhos, como dinosterol e colesterol. De acordo com FERNANDES (1992), os dinoflagelados constituem a minoria dos organismos fitoplanctônicos na baía de Paranaguá. No entanto, os estudos de composição planctônica na baía de Paranaguá são escassos, sendo a maioria muito antigos (ADAIR, 1970; BRANDINI, 1985a, 1985b; FERNANDES, 1992; BRANDINI & THAMM, 1994), deste modo seria imprudente obter alguma conclusão acerca da provável origem do dinosterol sedimentar na baía de Paranaguá.

O sitosterol também foi abundante nos sedimentos analisados, sendo provavelmente produzido *in situ*, pois os valores da razão campesterol:sitosterol são indicativos de origem marinha desse composto (VOLKMAN, 1986). Os valores dos

coeficientes de correlação de Pearson entre os esteróis marinhos e terrígenos, assim como n-alcanos de cadeia longa e esteróis marinhos, indicou que alguns desses compostos co-variam, principalmente no verão. Ou seja, são múltiplas as contribuições de matéria orgânica sedimentar, marinha, terrígena e antrópica, para o canal da Cotinga, ainda assim, as fontes terrígenas predominam sobre as marinhas, como indicado pelo valor do TAR.

Através da Análise de Componentes Principais pode-se visualizar a distinção do setor 3 dos demais setores analisados. As características marinhas desse setor além da maior distância das principais fontes de poluição podem justificar essa separação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAT CONSULTORIA E ENGENHARIA AMBIENTAL LTDA. **Relatório de Impacto Ambiental - Subsea 7**. Pinhais, 2009.

ABOUL-KASSIM, T.A.T. & SIMONEIT, B.R.T.. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**.v. 54, p. 135-158. 1996

ADAIR, E. **O fitoplâncton da Baía de Paranaguá**. Relatório apresentado a SUDEPE, Curitiba, 14 p. 1970.

AGRITEMPO. Sistema de monitoramento agrometeorológico. Disponível em: <<http://www.agritempo.gov.br>>. Acesso em 24/02/2011.

ALMEIDA, M.V.O.; CONTI, L.M.P.; COUTO, E. C.G.; LOPES, M.J.S.; SILVA, M.H.C.. **Estudo biológico integrado da foz da gamboa do Maciel (Paranaguá, Paraná) durante dois ciclos de maré**. Pontal do Sul, Universidade Federal do Paraná, Centro de Estudos do Mar. Dissertação de Especialização. 227pp. 1989

ANDRIGUETTO-FILHO, J.M. Interações, fatores de mudança e sustentabilidade das práticas materiais e dinâmicas ambientais nos sistemas técnicos da pesca artesanal. In: Lima, R.E.; Negrelle, R.R. (Eds.). **Meio ambiente e desenvolvimento no litoral do Paraná: Diagnóstico**. Editora Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 95-105. 1998.

ANGULO, R.J.; PESSEDA, L.C.R.; DE SOUZA, M.C. O significado das datações ao ^{14}C na reconstrução de paleoníveis marinhos e na evolução das barreiras quaternárias do litoral paranaense. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 1, p. 95-106. 2002.

ASIA L.; MAZOUZ, S.; GUILIANO, M.; DOUMENQ P.; MILLE, G. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 424-455. 2009.

BARBOZA, C.A.M. **Variabilidade espacial das associações de ofiuróides ao longo de um gradinete de contaminação no Canal da Cotinga, Baía de Paranaguá**,

Paraná. Dissertação. Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos. Universidade Federal do Paraná. 61p. 2010

BARCELLOS, R.L.; FURTADO, V.V. Processo sedimentar atual e a distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos no Canal de São Sebastião (SP) e plataforma continental interna adjacente. **Revista Brasileira de Oceanografia**, 47: 207-221. 1999

BAIRD, C. (2002). **Química Ambiental**. Bookman, Porto Alegre. 622 p.

BARCELLOS, R.L.; FURTADO, V.V. Processo sedimentar atual e a distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos no Canal de São Sebastião (SP) e plataforma continental interna adjacente. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 47, n. 2, p.207-221.1999.

BARTLETT, P.D. Degradation of coprostanol in an experimental system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, p. 27-29. 1987.

BERGE, J.P.; GOUYGOU, J.P.; DUBACQ, J.P.; DURAND, P. Reassessment of lipid composition of the diatom *Skeletonema costatum*. **Phytochemistry**, v. 39, n. 5, p. 1017-1021. 1995

BÍCEGO, M.C.; SEYFFERT, B.H.; MARTINS, C.C.; FILLMANN, G. Poluição por Petróleo. In: **Poluição Marinha**. BAPTISTA NETO, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M. São Paulo: Interciência, 2008. p. 77-96.

BIGARELLA, J. J. **A serra do mar e a porção oriental do estado do Paraná**. Curitiba: Associação de Defesa e Educação Ambiental, 1978. 248 p.

BINELLI, A.; SARKAR, S.K.; CHATTERJEE, M.; RIVA, C.; PAROLINI, M.; BHATTACHARYA, B.; BATTACHARYA, A.K.; SATPATHY, K.K. A comparison of sediment quality guidelines for toxicity assessment in the Sunderban wetlands (Bay of Bengal, India). **Chemosphere**, v. 73, p. 1129-1137. 2008

BLUNDELL, A.; HANNAM, J.A.; DEARING, J.A.; BOYLE, J.F. Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales data base. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 2878-2890. 2009.

BOON, A.R.; DUINEVELD, G.C.A.; BERGHUIS, E.M., VANDERWEELE, J.A. Relationships between Benthic Activity and the Annual Phytopigment Cycle in Near-bottom Water and Sediments in the Southern North Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 46, p. 1-13. 1998.

BOURBONNIERE, R.A. & MEYERS, P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the water sheds and productivities of Lakes Ontario and Eire. **Limnology and Oceanography**, v. 41, p. 352-359. 1996

BRANDINI, F.P. Ecological studies in the Bay of Paranaguá. I. Horizontal distributions and seasanol dynamics of the phytoplankton. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 139-147. 1985.

BRANDINI, F.P.; THAMM, C.A.C. Variações diárias e sazonais do fitoplâncton e parâmetros ambientais na Baía de Paranaguá. **Nerítica**, v. 8, n. 1-2, p. 55-72. 1994.

BRANDINI, F.P., FERNANDES, L.F. Microalgae of the continental shelf off Paraná State, southeastern Brazil: a review of studies. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 44, p. 69-80. 1996.

BROMAN D., C. NAF, M. WIK, I. RENBERG. The importance of espheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatics hydrocarbons (HPAs) in an estuarine-like urban coastal water area. **Chemosphere**, v. 21, p. 69-77. 1990

BYERS, S.C., MILLS, E.L. & STEWART, P.L. A comparison of methods to determining organic carbon in marine sediments, with suggestion for a standard method. *Hydrobiologia*, v. 58, p. 43-57. 1978

CAMARGO M.G. Programa SysGran 3.0. Análises e gráficos sedimentológicos. 1999.

CARR, M. Plymouth routines in multivariate ecological research (PRIMER) v. 5.0. Natural environmental research council. Plymouth Marine Laboratory. Plymouth. UK. 1997

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; FILEMAN, T.; READMAN, J.; MACKO, S.A., VEIGA, A. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, p. 207–227. 2002

CARREIRA, R.S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C.E.M. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 32, p. 1805-1811. 2009.

CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F.S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 265-270. 2006.

CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F.S.; TRIGUIS, J.A.; OLIVEIRA, O.M.C.; SANTIAGO, J.S. **Fonte de matéria orgânica e grau de contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) em sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. Campinas, UNICAMP. Departamento de Engenharia do Petróleo.

CESHIN, L.M.M.. **Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das Ilhas Deception e Pingüim, Península Antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos**. Dissertação. Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos. Universidade Federal do Paraná. 131p. 2010.

CHAN, K. H., LAM, M. H. W., POON, K. F., YEUNG, H. Y. AND CHIU, T. K. T. Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. **Water Research**, v. 32, p. 225-235). 1998.

CHAN, L.S., NG, S.L., DAVIS, A.M., YIM, S., YEUNG, C.H. Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p.569–583. 2001

CHO, Y.M.; GHOSH, U.; KENNEDY, A.J.; GROSSMAN, A.; RAY, G.; TOMASZEWSKI, J.E.; SMITHENRY, D.W.; BRIDGES, T.S.; LUTHY, R.G. Field Application of Activated Carbon Amendment for In-Situ Stabilization of Polychlorinated Biphenyls in Marine

Sediment. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 3815-3823. 2009

CITAC/EURACHEM GUIDE. **Guide to Quality in Analytical Chemistry. Prepared jointly by: CITAC** (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe). 57p. 2002.

CLARKE, K.M. & WARWICK, R.M. 1994. **Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation**. Plymouth Marine Laboratory. Plymouth. UK.

COLOMBO, J. C.; E. PELLETIER, C. BROCHU, M. KHALIL & J. A. CATOGGIO. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 888-894. 1989.

COLES D.G., R.C. RAGAINI, J.M. ONDOV, G.L. FISHER, D. SILBERMAN, B.A. PRENTICE. Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant. **Environmental & Science Technology**, v. 13, p. 455-459. 1979

CORDEIRO, L.G.S.M.; CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1097-1103, 2008.

COSTA, T.L.F.; ARAÚJO, M.P.; KNOPPERS, B.A.; CARREIRA, R.S. Sources and distribution of particulate organic matter of a tropical estuarine-lagoon system from NE Brazil as indicated by lipid biomarkers. **Aquatic Geochemistry**, vol 17, p. 1-19. 2011.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. **Antarctic Science**, v. 1, p. 307-312. 1989

DELL'ANNO, A.; MEI, M.L.; PUSCEDDU, A.; DANOVARO R. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine systems: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 611-622. 2002.

DELMONTE M., C. SABBIONI, O. VITTORI. Urban stone sulphation and oil-fired

carbonaceous particles. **Science of Total Environment**, v.36, p. 369-376. 1984

DENOUX, G. J.; P. GARDINALI & T. L. WADE. **Quantitative determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry - selected ion monitoring (SIM) mode**. NOAA TECHNICAL MEMORANDUM NOS ORCA 130. P. 129-139. 1998.

DEPINÉ, P.; OKA FIORI, C. Análise ambiental da área do sambaqui do Guaraguaçu, município de Pontal do Paraná, litoral do estado do Paraná, Brasil. **Revista RA'E GA**, n. 9, p. 107-122. 2005.

EKMAN, G.; G. DENOUX & J. SERRICANO. **Quantitative determination of n-alkanes, pristane, phytane, total resolved and unresolved complex mixtures, and total petroleum hydrocarbons. standard operating procedures from geochemical and environmental**. Research Group. RSOP-0008. 1-22. 1998

FERNANDES, L.F. **Variação sazonal do fitoplâncton e parâmetros hidrográficos em uma estação costeira de Paranaguá, Paraná**. Dissertação de mestrado. Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1992.

FIGUEIREDO, L.H.M.; WAGENER, A.L.R.; DAGAUT, G.; SALIOT, A. Non-aromatic hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 3, p. 516-527. 2008

FOLK, R.L., WARD, W.C. Brazos River Bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sediment Petrology**, v.27, p.3-26, 1957.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; LUZ, E.C.; SOUZA, D.B.; MACHADO, K.S. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 168, p. 205-213. 2010.

GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A.; MA, F. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 40-47. 2007.

GONZALEZ-OREJA, J.A., SAIZ-SALINAS, J. Short-term spatiotemporal changes in

urban pollution by means of faecal sterols analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36: p. 868–875. 1998

GONZÁLEZ-VILA, F.J.; POLVILLO, O.; BOSKI, T.; MOURA, D.; ANDRÉS DE, J.R.; Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal pleistocene sedimentary sequence from the guadiana river estuarine area (sw Portugal/Spain border). **Organic geochemistry**, v. 34, p. 1601-1613. 2003.

GRIMALT, J.O., FERNANDEZ, P., BAYONA, J.M., ALBAIGES, J. Assessment of faecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, p. 357–363. 1990

GUSTAFSSON, O.; HAGHSETA, F.; CHAN, C.; MACFARLANE, J.; GSCHWEND, P.M. Quantification of the dilute sedimentary soot-phase: implication for PAH speciation and bioavailability. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 203–209. 1997.

HATCHER, P.G., MCGILIVARY, P.A. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. **Environmental Science & Technology**, v. 13, p. 1225-1229. 1979

HOSTETTLER, F.D., PEREIRA, W.E., KVENVOLDEN, K.A., VAN GREEN, A., LUOMA, S.N., FULLER, C.C. & ANIMA, R. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarkers profiles in surface sediment and sediment cores. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 115-127. 1999

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 05/01/2011.

JENG, W.L. & HAN, B.C. Sedimentary Coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, p. 494-499. 1994

JENG, W.L. & HAN, B.C. Coprostanol in a Sediment Core from the Anoxic Tan Shui Estuary, Taiwan. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 42, p. 727-735. 1996.

JENG, W. L.; HUH C. A. ; CHERT, C. L. Alkanol and sterol degradation in a sediment core from the continental slope off southwestern Taiwan. **Chemosphere**, v. 35, p.

2515-2523. 2001.

JENG, W.L.; LIN, S.; KAO, S.J.; Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. **Deep Sea Research**, v. 50, p. 1179- 1201. 2003.

JENG, W.L. & HUH, C. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 647-660. 2004.

JIANG, C.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; MURRAY, A.P. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. **OrganicGeochemistry**, v. 31, p. 1545–1559. 2000.

KAWAKAMI, S. K. & MONTONE, R. C. An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 226-232. 2002.

KNOPPERS, B.A.; BRANDINI, F.P.; THAMM, C.A. Ecological studies in the Bay of Paranaguá. II. Some physical and chemical characteristics. **Nerítica**, v. 2, p. 1-36. 1987.

KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A.G. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. **Geo-Marine Letters**, v. 19, p. 171-178. 1999

KOLM, H.E., MAZZUCO, R., SOUZA, P.S.A., SCHOENENBERGER, M.F. & PIMENTONE, M.R. Spatial variation of bacteria in surface water of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. **Brasilian Archives of Biology and Tecnology**, v. 35, p. 27-34. 2002.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R.; CARRILHO, J.C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo Estuarino de Paranaguá – PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 55, p. 77-82, 2004.

LANA, P. C. Macrofauna bêntica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná). **Nerítica**, v.1, p. 79 - 89. 1986.

LANA, P.C., MARONE, E., LOPES, R.M. & MACHADO, E.C.. The subtropical estuarine

complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: SEELIGER, U. & KJERFVE, B. (Eds.) **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. New York: Springer-Verlog Berlin Heidelberg. Ecological Studies 144. 2001. p. 131-145. 2001.

LAW, R. J. & J. L. BISCAYA. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marinne Pollution Bulletin**, v. 29, p. 235-241.

LAZZARI, SPERNI, L.; BERTIN, P.; PAVONI, B. Correlation between inorganic (heavymetals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. **Chemosphere**, v. 41, p. 427-435. 2000.

LIMA, A. L. C. **Geocronologia de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHs). Estudo de caso: baía de Guanabara**. 106 p. Dissertação de mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996.

LIU, Y; CHEN, L.; JIANFU, Z.; QINGHUI, H.; ZHILIANG, Z.; HONGWEN, G. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v. 154, p. 298-305. 2008.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. **Limnology and Oceanography**, v. 12, p. 343-346. 1967.

LUCA, G.D.; FURESI, A.; LEARDI, R.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P.C.; SANNA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the porto torres harbor (northern sardinia, italy). **Marine Chemistry**, v. 86, p. 15-32. 2004.

MACDONALD, D.D.; CARR, R.S.; CALDER, F.D.; LONG, E.R.; INGERSOLL, C.G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253-278. 1996.

MCCAFFREY, M.A. **Sediment lipids as indicators of depositional conditions in the coastal Peruvian upwelling regime**. PhD Thesis, Woods Hole Oceanographic Institution and MIT, USA. 1990

MARONE, E.; MANTOVANELLI, A.; NOERNBERG, M.A.; KLINGENFUSS, M.S.; LAUTERT, L.F.C.; PRATA JR., V.P. **Caracterização física do complexo estuarino da Baía de Paranaguá**. Pontal do Sul: UFPR, 1997. Relatório consolidado do convênio APPA/CEM.

MARONE, E.; CAMARGO, R. Marés meteorológicas no litoral do estado do Paraná: o evento de 18 de agosto de 1993. **Nerítica**, v. 8, n. 1-2, p. 73-85. 1994.

MARONE, E.; MACHADO, E.C.; LOPES, R.M.; SILVA, E.T. Land-ocean fluxes in the Paranaguá bay estuarine system, southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, vol. 53, p. 169-181. 2005.

MARTINS, C.C. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese de doutorado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 215p. 2005.

MARTINS, C. C.; M. C. BÍCEGO, S. TANIGUCHI & R. C. MONTONE. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v.16, p. 117-122. 2004

MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; GAMBÁ, R. C.; PELLIZARI, V. H. Sterols and Fecal Indicator Microorganisms in Sediments from Almiraty Bay, Antarctica. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, p. 1-12. 2005

MARTINS, C. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. C. Natural and Anthropogenic Sterols Inputs in Surface Sediments of Patos Lagoon, Brazil. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 18, p. 106-115. 2007.

MARTINS, C.C.; MAHIQUES, M.M.; BÍCEGO, M.C.; FUKUMOTO, M.M.; MONTONE, R.C. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 226-246. 2007.

MARTINS, C.C.; GOMES, F.B.A.; FERREIRA, J.A.; MONTONE, R.C. Marcadores

Orgânicos de Contaminação por Esgotos Sanitários em Sedimentos Superficiais da Baía de Santos, São Paulo. **Química Nova**, v. 31, p. 1008-1014. 2008.

MARTINS, C.C.; BRAUN, J.A.F.; SEYFFERT, B.H.; MACHADO, E.C.; FILLMANN, G. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 2137-2143. 2010.

MARTINS, M.T. & SANCHE, P.S. **Estudos da correlação entre organismos indicadores de poluição fecal de patogênicos**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Rio de Janeiro. 1975.

MAZUREK, M.A.; SIMONEIT, B.R.T. **Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote rural and urban areas**. In: KEITH, L.H. (Ed.). Identification and analysis of organic pollutants in air. Ann Arbor Science/Butterworth, Boston. 1984. p. 353–370.

MEDEIROS, P.M.& BÍCEGO, M.C.. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 761-769. 2004

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELÃO, R.M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONID, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, **Brazil. Environment International**, v. 31, p. 77-87. 2005.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213-250. 1997

MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: ENGEL, M.H.; MACKO, S.A. (Ed.). Organic geochemistry principles and applications. Plenum Press. New York, p. 185-209. 1993.

MORRIS, W. A.; J. K. VERSTEEG, C. H. MARVIN, B. E. McCARRY & N. A. RUKAVINA. Preliminary comparisons between magnetic susceptibility and polycyclic aromatic hydrocarbons content in sediments from Hamilton Harbour, western Lake Ontario. **Science of Total Environment**, v. 152, p. 153-160. 1994.

MORRISON R.T., BOYD R.N. **Organic Chemistry**. San Francisco: Benjamin Cummings. 2001.

MUDGE, S.M., BEBIANNO, M.J. Sewage contamination following an accidental spillage in the Rio Formosa, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, p. 163–170. 1997.

MUDGE, S.M.; DUCE, C.E. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. **Environmental Pollution**, v. 136, p. 209-220. 2005

MÜLLER, M. Estação de tratamento de esgoto é entregue a Paranaguá. Sindicato Interestadual das Concessionárias Privadas de Serviços Públicos de Água e Esgoto. Disponível em: <<http://www.sintercon.com.br/component/content/article/7-destaques/112-estacao-de-tratamento-de-esgoto-e-entregue-a-paranagua.html>>. Acesso em: 29/11/2010.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC) (Ed.). Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools and applications. The National Academies Press, Washington, DC. 2003. 432 P.

NEFF, J. M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects**. Applied Science. Essex, England. 1979.

NETTO, S.A.; LANA, P.C. Influence of *Spartina alterniflora* on superficial sediment characteristics of tidal flats in Paranaguá Bay(south-eastern Brazil). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 641–648. 1997.

NOERNBERG, M.A.; LAUTERT, L.F.C.; ARAÚJO, A. D.; MARONE, E.; ANGELOTTI, R.; NETTO JR., J. P. B.; KRUG, L. A. Remote Sensing and GIS Integration for Modelling the Paranaguá Estuarine Complex, **Brazil. Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1627-1631. 2006.

NOTAR, M.; H. LESKOVSEK & J. FAGANELI. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 36-44. 2001.

OTENZA, T.G. & GRIMALT, J.O. GC and GC–MS characterization of crude oil transformation in sediments and microbial mat samples after the 1991 oil spill in the Saudi Arabian Gulf coast. **Environmental Pollution**, v. 139, p. 523-531. 2006.

PARANAGUÁ. **Secretaria de Transportes. Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. Paranaguá**, 1994. 114 p.

PORTZ, L.C.; SEYFFERT, B.H.; FILLMANN, G. **Hidrocarbonetos alifáticos naturais e antrópicos nos sedimentos do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR, Brasil)**. In: Rio Oil and Gas Expo and Conference 2006. Rio de Janeiro, 153-158.

PRATT, C.; WARNKEN, J.; LEEMING, R.; ARTHUR, J.M.; GRICE, D.I. Detection of intermittent sewage pollution in a subtropical, oligotrophic, semi-enclosed embayment system using sterol signatures in sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 792-802. 2007.

QUEIROZ, G. M. N. **Caracterização da ictiofauna demersal de duas áreas do Complexo Estuarino de Paranaguá, Paraná**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Biológicas Curitiba, PR.92p. 2005.

QUE´ME´NEUR, M., MARTY, Y. Sewage influence in a macrotidal estuary: fatty acids and sterol distributions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 34, p. 347-363. 1992.

QUE´ME´NEUR, M., MARTY, Y. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. **Water Research**, v. 28, p. 1217-1226. 1994.

QIAN, Y.; JACKSON, T. **Coprostanol/sterol analysis aqueous and sediment samples**. Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group. RSOP-9725: 1-17. 1997.

R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011. R: A language and environment statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <http://www.R-project.org>.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48-62. 2002.

SÁ, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR)**. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 85p. 2003.

SALIOT, A.; PARRISH, C.C.; SADOUNI, N.; BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; CAUWET, G. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. **Marine Chemistry**, v. 79, p. 242-259. 2002

SANTOS, C.; SCHWARZ JR., R.; NETO, J.F.O.; SPACH, H.L. A ictiofauna em duas planícies de maré do setor euhalino da baía de Paranaguá, PR. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 49-60. 2002.

SANTOS, D.M.; ARAÚJO, I.P.; MACHADO, E.C.; CARVALHO-FILHO, M.A.S.; FERNANDEZ, M.A.; MARCHI, M.R.R.; GODOI, A.F.L. Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil: evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 1922-1952. 2009.

SCARLETT A.; GALLOWAY T.S.; ROWLAND, S.J. Chronic Toxicity of Unresolved Complex Mixtures (UCM) of Hydrocarbons in Marine Sediments. **Journal of Soils and Sediments**, v. 7, p. 200-206. 2007.

SCHLESINGER, W.H. **Treatise on Geochemistry**, Volume 8. Editor. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, 2003., p.63-115.

SEGUEL, C.G.; MUDGE, S.M.; SALGADO, C.; TOLEDO, M. Tracing Sewage in the Marine Environment Altered Signatures in Concepcion Bay, Chile. **Water Research**, v. 35, p. 4166-4174. 2001.

SHERWIN, M.R., VAN VLEET, E.S., FOSSATO, V.U., DOLCI, F. Coprostanol (5b-cholestan-3b-ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. **Marine**

Pollution Bulletin, v. 26, p. 501–507. 1993.

SILLIMAN, J.E.; MEYERS, P.A.; EADIE, B.J.; KLUMP, J.V. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology*, v. 177, p. 309-322. 2001.

SOARES, C. R.; MARONE, R. **Relatório consolidado do Convênio APPA-CEM**. 140p. Pontal do Sul: UFPR, 2002. Relatório Técnico.

SOLIC, M. & KRSTULOVIC, N. Separate and combined effects of solar radiation, temperature, salinity and pH on the survival of fecal coliforms in seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, p. 411-416. 1992.

STATSOFT Inc. **STATISTICA for the Windows Operating System**. Release 6.0. Statsoft, Inc., Tulsa OK, USA. 2001.

STEINHAEUER, M. S. & P. D. BOEHM. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaska Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons input. **Marine Environmental Research**, v. 33, p. 223-253. 1992.

SUGUIO, T. **Introdução a sedimentologia**. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 317p. 1973.

SUTTON, P.A; LEWIS, C.A.; ROWLAND, S.J. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography, **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 963–970. 2005.

UNDERWOOD, A.J. **Experiments in Ecology: their logical design and interpretation using analysis of variance**. Cambridge, Cambridge University Press. 504p. 1997.

UNEP (United Environment Programme). **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies**. 97p. 1991.

VENKATESAN, M.I. & SANTIAGO, C.A. Sterols in oceans sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology**, v. 102, p. 431-437. 1989.

VENKATESAN, M.I. & KAPLAN, I. R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California. **Environmental Science & Technology**, v. 24, p. 208-214. 1990.

VENKATESAN, M.I. & MIRSADEGHI, F.H. Coprostanol as sewage tracer in McMurdo Sound, Antártica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, p. 328-333. 1992.

VER, L. M. B., MACKENZIE, F. T. ; LERMAN, A.. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical Geology**, v. 159, p. 283-304. 1994.

VILLINSKI, J.C.; HAYES, J.M.; SIMON, C; BRASSELL, V. L. RIGGERT, DUNBAR, R.B.. Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 567-588. 2008.

VOLKMAN, J. K.; R. B. JOHNS, F. T. GILLAN. & G. Y. PERRY. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochemistry and Cosmochemistry Acta.**, v. 44, p. 1133-1143. 1980.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, p. 83-100. 1986.

VOLKMAN, J. K.; G. D. HOLDSWORTH, G. P. NEILL & J. H. BAVOR Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of Total Environment**, v. 112, p. 203-219. 1992

VOLKMAN, J.K.; BARRETT, S.M.; DUNSTAN, G.A.; JEFFREY, S.W. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 7-15. 1993.

VOLKMAN, J. K.; BARRET, S. M.; BLACKBURN, S. I.; MANSOUR, M. P.; SIKES, E. L.;

GELIN, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1163-1179. 1998

VOLKMAN, J. K. Lipid Markers for Marine Organic Matter. In: HUTZINGER, O. (Ed). **The Handbook of Environmental Chemistry**, Germany, v. 2, p. 27-70. 2006.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; HOLDSWORTH, D.G.; FREDERICKS, D. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 689-710. 2008.

WALKER, P.L.; AUSTIN, L.G.; NANDI, S.P. Activated diffusion of gases in molecular-sieve materials. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 2, p. 257-371. 1996.

WANG, Z.; M. FINGAS & D. S. PAGE. Oil spill identification. **Journal of Chromatography Analysis**, v. 843, p. 369-411. 1999

YUNKER, M. B.; R. W. MACDONALD, R. VINGARZAN, R. H. MITCHELL, D. GOYETTE & S. SYLVESTRE. HPAs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515. 2002.

YUNKER, M. B. & R. W. MACDONALD. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1429-1454. 2003.

ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; MIRANDA, L.B.; WEBER, R.R. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastiao, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 261-267. 1999.

ZENG, E.Y.; KHAN, A.R.; TRAN, K. Organic Pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. Using linear alkylbenzenes to trace sewage derived organic materials. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 196-201. 1997.

ANEXO I - CLASSIFICAÇÃO SEDIMENTAR, PORCENTAGENS DE AREIA, SILTE, ARGILA, CARBONATOS, MATÉRIA ORGÂNICA E VALORES DE CLOROFILA E FEOFITINA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) NO INVERNO E VERÃO

INVERNO												
Setor	local	Sal.	Temp.	classificação	Grau de seleção	%cascalho	% areia	% silte	% argila	% CaCO_3	clor	feof
1	1	26,00	22,00	Areia fina	BS	0,00	99,80	0,13	0,07	12,60	0,61	0,00
	2	25,00	22,40	Areia fina	MBS	0,13	97,10	1,76	1,02	16,40	1,09	0,81
	3	26,00	22,30	Silte médio	MPS	0,00	35,04	42,03	22,93	17,70	1,15	1,33
	Média	25,6±0,47	22,2±0,17			0,04±0,06	77,3±29,9	14,6±19,4	8,0±10,6	15,6±2,2	0,95±0,24	0,71±0,55
2	1	27,00	21,80	Areia fina	PS	0,04	84,63	9,51	5,82	24,20	1,19	1,14
	2	28,00	21,80	Areia fina	PS	0,00	85,79	8,57	5,65	27,70	1,14	0,98
	3	28,00	21,70	Areia fina	PS	0,99	85,95	8,94	4,12	20,90	0,31	1,30
	Média	27,6±0,47	21,8±0,05			0,35±0,46	84,5±0,59	9,0±0,39	5,20±0,76	24,27±2,78	0,88±0,40	1,14±0,13
3	1	29,00	21,50	Areia fina	PS	5,09	85,19	6,04	3,68	22,20	1,34	0,00
	2	29,00	21,40	Areia fina	PS	0,10	83,74	10,32	5,84	22,30	1,26	2,53
	3	29,00	21,30	Areia fina	PS	7,65	78,75	8,24	5,36	31,50	1,27	0,80
	Média	29±0	21,4±0,08			4,28±3,14	82,6±2,76	8,20±1,75	4,96±0,92	25,3±4,36	1,29±0,03	1,11±1,06

ANEXO I - CONTINUAÇÃO

INVERNO												
Setor	local	Sal.	Temp.	classificação	Grau de seleção	%cascalho	% areia	% silte	% argila	% CaCO ₃	clor	feof
1	1	23,00	28,10	Areia muito fina	PS	0,64	80,46	9,94	8,97	18,80	2,34	3,07
	2	23,00	28,10	Areia fina	MBS	0,00	98,22	1,21	0,57	14,30	0,64	0,00
	3	24,00	28,10	Areia fina	MS	0,00	92,19	5,50	2,31	17,80	2,07	3,53
	Média	23,3±0,47	28,1±0			0,21±0,30	90,3±7,37	5,55±3,56	3,95±3,62	16,97±1,93	1,68±0,75	2,2±1,57
2	1	28,00	27,90	Areia muito fina	PS	0,18	84,18	9,94	5,70	23,00	0,88	3,81
	2	27,00	28,00	Areia fina	PS	0,31	87,53	7,83	4,33	21,70	1,69	3,97
	3	29,00	27,90	Areia muito fina	PS	0,21	90,60	5,56	3,62	20,50	1,96	4,21
	Média	28±0,82	27,9±0,05			0,23±0,06	87,4±2,62	7,78±1,79	4,55±0,86	21,7±1,02	1,51±0,46	3,9±0,16
3	1	30	27,8	Areia muito fina	PS	0,3682	86,93	8,162	4,542	25,4	0,94	0,72
	2	29	27,8	Areia fina	MS	2,44	89,44	4,907	3,218	20,1	0,93	1,64
	3	29	27,9	Areia fina	PS	0,7146	93,74	3,267	2,28	8,24	0,79	1,42
	Média	29,3±0,47	27,8±0,05			1,17±0,91	90,03±2,8	5,44±2,03	3,35±0,93	17,9±7,17	0,89±0,07	1,26±0,4

NOTA – SAL.: SALINIDADE; TEMP.: TEMPERATURA; MPS: MUITO POBREMENTE SELECIONADO; PS: POBREMENTE SELECIONADO; MS: MODERADAMENTE SELECIONADO; MBS: MUITO BEM SELECIONADO; CLOR.:CLOROFILA, FEOF.: FEOFITINA

